

# Portland Cement의 내해수성에 관한 연구

이경희·이병하·송명신·이상훈\*

〈명 지 대 학 교〉

## 1. 서 론

환경 및 자원에너지 문제의 중요성이 증대함과 동시에 cement의 용도는 더욱 확대되고 사용조건은 한층 중요하게 되었다. 특히 환경문제에 있어서 원재료의 폐기물이나 폐수중의 중금속이온의 처리는 concrete화하여 해저에 폐기처리하는 방법을 택하고 있는데, 이때 cement의 경화체는 해수이온중의  $Cl^-$  이온이나  $SO_4^{2-}$  이온이 침투확산하여 cement의 구성광물과 반응하여 시멘트를 붕괴시키게 되며, 시대적인 요청에 따라 해상축조의 필요성이 가중되고 이에 따른 해저축조물 중에는 중성화에 따른 철근 concrete 중 철근의 부식가능성도 높다. 그 밖에도 해수 중의 황산염에 대한 저항성은 광산, 온천, 화학공장에서도 문제가 되고 있으며 최근에는 concrete 하수관의 침식도 문제가 되고 있는 실정이다. 하수일 경우에는  $SO_4$ 로서 0.05% 이상이면 침식이 두드러지게 일어난다. 일반적으로 cement의 해수에 대한 저항은 cement의 광물조성 등의 화학적인 면에서의 영향뿐 아니라 시공조건, 해수의 상황 등의 물리적인 면의 영향도 있다. 특히 광물조성과 같은 화학적 인자의 영향을 받기 쉬운 cement일수록 물리적 인자의 영향도 받기 쉽다. 이미 많은 연구자에 의해 보통 portland cement의 내황산염성에 관한 연구가 발표되었으며 또한  $SO_4^{2-}$  및  $Cl^-$ 의 확산에 관해서도 발표되었다. 또한 실제 해수 중에서도 황산염뿐 아니라 그 외의 여러 종류의 염이 포함되어 있으므로 cement경화체에 대한 작용은 대단히 복잡하다.

이제까지의 연구는 확산의 측면에서 보아  $Cl^-$  이온에 관한 것, 그리고  $SO_4^{2-}$  이온에 관한 것 등은 발표된 바가 있으나 같은 시료에 대한  $Cl^-$  이온과  $SO_4^{2-}$  이온의 확산계수를 구한 것은 거의 드문 실정이며, 확산계수를 구한 후 그 시료의 물리적 성질, 즉 압축강도, 쪼임강도를 구한 것은 거의 없다. 상기와 같은 이유에서, 또 국내에서 사용되는 cement의 90% 이상이 portland cement이며 폐수처리나 국토개발적인 측면에서 이 portland cement의 내해수성의 검토를 본 연구의 목적으로 한다. 국내에서 시판되는 보통 portland cement의 내해수성에 대한  $Cl^-$  이온,  $SO_4^{2-}$  이온 등의 확산계수를

기존 연구자들이 행한 방법으로 확인실험을 하며, 확산으로 인한 물리적 성질, 즉 압축 강도 및 격임강도를 측정하고 보통 portland cement에 석고, slag 등을 첨가한 혼합 portland cement에서의 확산계수, 강도 등을 비교하며 DTA, SEM 등을 사용하여 생성물의 변화와 조직의 구조도 비교 검토하고자 한다.

## 2. 이론적 배경

보통 portland cement는  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  등의 화학성분에 의한  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$  등으로 구성되어 있다. cement 경화체에 대한 황산염의 영향에 대해 R.H. Bouge<sup>1)</sup>는 cement의 수화반응에 의하여 생성한  $\text{C}_3\text{A}$  수화물과  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 황산이온과 반응하여 ettringite( $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ )가 생성하여 이때에 ettringite의 결정압에 의해 체적팽창이 일어나 조직의 붕괴가 일어난다고 보고하였다. R. Kondo<sup>2)</sup>에 의하면 cement 경화체에 침식의 영향을 미치는 것은  $\text{MgSO}_4$ 이며  $\text{MgSO}_4$ 는 다음과 같이 반응한다고 보고하였다.  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{MgSO}_4 \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

여기에서 생성된  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가  $\text{C}_3\text{A}$ 와 반응하여 형성하게 된다. F. M. Lea<sup>3)</sup>는 이 반응을 다음과 같이 발표하였다.  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 는 먼저  $\text{C}_3\text{A}$  중의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 반응하여  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 를 형성한 후에 ettringite가 생성된다고 하였다. 즉,  $3\{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \{\text{Ca}(\text{OH})_2\}_3 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{eq}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{eq} + 6\text{CaO} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ . Isogai<sup>4)</sup>는  $\text{C}_3\text{A}$  및  $\text{C}_4\text{AF}$ 는 해수성분 중에서 침투 확산성이 큰  $\text{Cl}^-$ 이온과 calcium aluminate hydrate와의 상호 작용에 따라 저황산염을 형성하며  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 공존 아래에서는 더욱 침투확산하여  $\text{SO}_4^{2-}$ 이온과 반응하여 고허산염을 형성, 이때 경화체는 팽창되어 조직을 붕괴시킨다고 보고하였다. Kalousek<sup>5)</sup>은 보통 portland cement의 경우  $\text{SO}_4^{2-}$ 이온이 4mm 침투하는 사이에  $\text{Cl}^-$ 이온은 13mm나 침투하며,  $\text{MgSO}_4$ 에 의한 침식은  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 용출되고 투과성이 높아져  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 는 표면 가까이에만 생성된다고 발표하였다. 永井彰即<sup>6)</sup>은 portland cement의 저석회 고규산형의 cement에서의  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 용출시킨다고 보고하였다.  $\text{Cl}^-$ 이온의 확산에 대해 Isogai<sup>4)</sup>는  $\text{C}_3\text{A}$ 의 함유율이 증가할수록 해수 중의  $\text{Cl}^-$ 이온의 확산계수는 적은 값을 나타낸다고 하였으며, M. Collepardi<sup>7)</sup> 등은 25°C에서  $\text{Cl}^-$ 이온의 확산계수는 약  $10^{-8} \text{cm}^2/\text{sec}$ 이며 순수한 물에서의 확산계수보다 적다고 하였다.

순수한 물에서의 확산계수는  $10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$ 이다. 또한 cement 경화체에 대한  $\text{Cl}^-$ 이온의 확산계수는 온도에 따라 약간씩 차이가 난다고 보고하였다. 또한 S. Goto<sup>8)</sup>는 해수 중에서  $\text{Cl}^-$ 이온의 농도는 경화체 표면 부근에서는 저하되는데 그 이유는  $\text{SO}_4^{2-}$ 이

온이  $\text{Cl}^-$  이온으로 인하여 늦게 확산하여 처음 표면 부근에서  $\text{C}_3\text{A}$ 와  $\text{Cl}^-$  이온과 반응하여 생성되는  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 가  $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ 로 변화하기 때문이라고 하였다. R. H. Bouge<sup>1)</sup> 및 Isogai<sup>4)</sup>는 내해수성 cement로는 cement 조성 광물 중  $\text{C}_3\text{A}$  및  $\text{C}_4\text{AF}$ 의 함유율이 적은 것이 좋다고 보고하였으며 가능한 한  $\text{C}_3\text{A}$  및  $\text{C}_4\text{AF}$ 를 10% 정도로 하고 포함된  $\text{C}_3\text{A}$ 를 다른 방법에 의해 안정화시켜 두는 것이 이상적이라고 보고하였다. 즉, cement 경화체의 해수에 대한 저항성을 높이는 방법으로,

1. clinker 중의  $\text{C}_3\text{A}$  및  $\text{C}_4\text{AF}$ 의 함유율을 적게 한다.

2.  $\text{C}_3\text{S}$  및  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 의 수화생성물 중에 생기는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 반응하는 silica, pozzolan, 고로수쇄 slag 등의 활성 silica질을 첨가한다.

3. 초기의  $\text{C}_3\text{A}$ 를 미리 반응시켜 경화체 조직을 치밀화시켜 황산염의 침투확산을 방지할 수 있는 제3성분의 첨가 등을 말한다. Gjorv<sup>9)</sup>는 30년간 내해수성에 대한 실험을 한 결과, 좋은 결과를 나타낸 것은 고험산염 slag cement, 고slag cement, alumina cement 등이라 하였으며 portland cement는 얼마 지나지 않아 열화의 경향을 보였다고 발표하였다. 또한 Riedel<sup>10)</sup>도  $\text{MgSO}_4$  0.64%에서 slag cement의 저항성은 상당히 커서 12개월이 지나도 강도의 저하가 거의 없었으며, portland cement는 2개월만 지나도 강도가 상당히 약해진다고 하였다. 또  $\text{MgSO}_4$ 가 12.6% 이상일 때는 slag cement도 저항성이 낮아진다고 보고하였다. R. Kondo<sup>2)</sup>는 Isogai<sup>4)</sup>의 내해수성을 증진시키는 방법과 비슷한 내용으로, 내해수성을 높이기 위해서는,

1. concrete를 치밀화할 것

2. 적당한 cement의 선택

3.  $\text{C}_3\text{A}$ 의 함량을 적게 하고, slag는 입자를 굵게 하여 내함량을 늘리고, 석고의 첨가량을 증가시키면 효과적이라고 하였다.

### 3. 실험

#### 3-1 시료

사용한 cement는 시판의 보통 portland cement이며 표준사는 주문진산 standard sand를 사용하였다. <표-1a>에 cement의 chemical composition과 slag의 chemical composition을 나타냈고, <표-1b>에 cement의 Bouge 법에 의한 mineral composition을 나타냈으며, <표-2>에 각 시료의 조성을 나타내었다.

#### 3-2 시편의 조제

$2 \times 2 \times 8\text{cm}$ 의 mortar 공시체를 만들어 실온에서 24시간 습윤양생 후 탈형하여 <그

〈표-1a〉 Chemical composition of portland cement, slag.

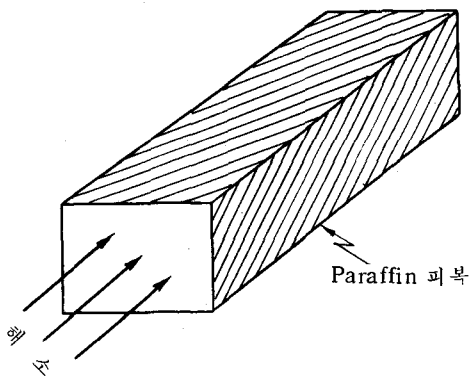
	Ig. loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	계
Portland cement	0.3	21.8	5.6	3.3	63.1	2.6	2.0	1.2	0.1	100
Blast furnace slag	1.5	31.6	17.3	1.3	41.8	5.8				99.3

〈표-1b〉 Mineral composition of portland cement by Bouge formula.

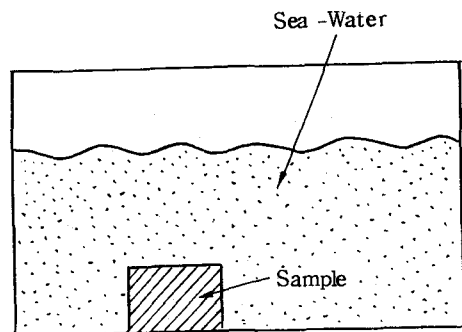
C <sub>3</sub> S	β-C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	계
48.86	25.68	9.25	10.04	93.83

〈표-2〉 Composition of each samples.

sample	gypsum	slag	sand/cement	water/cement
G. C.	7 wt %		2.65	0.4
B. C - 1		10 wt %	2.65	0.4
B. C - 2		50 wt %	2.65	0.4



〈그림-1〉 Sample.



〈그림-2〉 Immersion state of sample.

림-1>과 같이 파라핀으로 표면을 피복하여 해수욕조에서 해수의 온도를  $20 \pm 3^\circ\text{C}$ 로 유지시켜 주었으며 <그림-2>와 같이 침적시켰다. 인공해수는 Isogal<sup>4</sup>가 사용한 Kalle의 인공해수 제조법에 의한 방법으로 본 실험에서는 이 농도가 2배로 진하게 하여 이것을 1일 방치후 여과하여 사용하였으며, <표-3>에 Kalle의 인공해수의 2배 농도의 조성을 나타내었다. 이렇게 제조된 인공해수에 시료를 침적시켰다.

시료의 침적기간은 각각 1일, 3일, 5일, 7일, 10일, 15일으로 하였으며 강도 실험용 시료는 1일, 3일, 7일, 28일, 56일간 침적시켰다. 침적액은 항상 일정한 농도가 유지되도록 5일마다 신선한 용액으로 교환해 주었다.

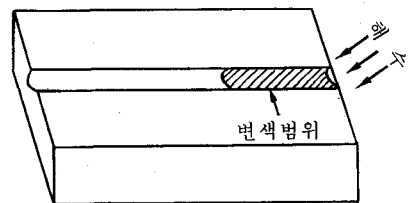
<표-3> Composition of artificial sea-water

A		B	
NaCl	239.09 g	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10 H <sub>2</sub> O	90.58 g
Mg Cl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	108.27 g	NaHCO <sub>3</sub>	2.06 g
CaCl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	15.61 g	H <sub>3</sub> B O <sub>3</sub>	0.27 g
KCl	6.81 g	water	50 cc
SrCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	0.4 g		
water	4,280 cc		

### 3-3 측정방법

#### 3-3-1 발색법에 의한 확산거리 및 확산계수의 측정

확산거리는 Isogai<sup>4</sup>가 사용한 중화적정법을 이용한 발색법에 의해 측정하였으며, Cl<sup>-</sup> 이온의 확산거리 측정에는 침적시킨 mortar 공시체를 침적시간별로 각각 2개씩의 시료를 그 중심부를 절단하여, 그 중심부를 기준으로 하여 그 중심부에 0.1% 후르오렛센 나트륨(C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>Na) 수용액을 얇게 도포한 후, 이어서 0.1N-AgNO<sub>3</sub> 수용액을 바른다. Cl<sup>-</sup> 이온이 일정농도 이상 존재하지 않는 곳에서는 적갈색으로 변한다. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온의 측정에는 크롬산 바륨(BaCrO<sub>4</sub>) 용액을 절단된 면에 바른 후 초산납[(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Pb]의 포화용액을 바르면 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온이 존재하면 백색침전이 생긴다. 이때 백색침전이 생성되는 거리를 측정하여 확산거리로 하였으며, 이때의 측정방법을 <그림-3>에 표시한다.



<그림-3> Measuring method

## 3-3-2 강도시험

압축강도 및 꺾임강도의 시험은 꺾임강도의 시험을 먼저 행한 후에 압축강도를 측정하였다. 꺾임강도의 측정은 각 재령마다 3개의 공시체에 관해서 행하고 그 산술 평균치를 택하였으며, 압축강도는 꺾임강도 측정 후에 생기는 절단된 6개의 시료로 측정하여 그 산술평균치를 구하였다. 꺾임강도의 측정은 용액에서 꺼낸 직후에 표면의 수분을 젖은 수건으로 닦아낸 후 행하였으며, 지지대간 거리는 100 mm, 5 kg/sec의 속도로 하중을 가하였고, 다음 식에 의해 계산하였다.

$$\text{꺾임강도} = 3F\ell / 2bd^2 \text{ (kg/cm}^2\text{)}$$

$\ell$  : 지지대간 거리

$b$  : 시료의 폭

$d$  : 시료의 두께

$F$  : 시료에 가해진 최대하중

압축강도는 꺾임강도 시험 직후에 행하였으며 성형할 때의 시험체의 측면을 가압면으로 하고 80 kg/sec의 속도로 하중을 걸어 최대하중을 다음 식에 의해 구하였다.

$$\text{압축강도} = F/S \text{ (kg/cm}^2\text{)}$$

$F$  : 시료에 가해진 최대하중

$S$  : 시료의 단면적

이들 방법은 KSF 2405-75에 의한 mortar의 강도 시험방법에 따랐다.

3-3-3 DTA에 의한 분석<sup>3)</sup>

일반적으로 ettringite의 탈수반응은 50°C 부근 및 120°C 부근에서 일어나며, 석고의 탈수반응은 90°C를 기준으로 하여 일어난다. 본 실험에서는 해수의 작용에 의하여 생성 가능한 ettringite의 생성을 간접적으로 조사하기 위하여 DTA에 의해서 ettringite의 생성유무를 확인하였다. DTA는 10°C/min, temp.는 15 mV, 최종온도는 250°C까지로 하여 사용하였다.

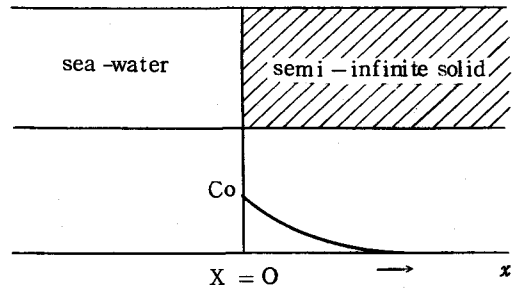
## 3-3-4 SEM에 의한 조직관찰

Ettringite의 생성유무 및 ettringite의 결정압에 의한 조직의 변화를 SEM에 의해 관찰하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1 확산에 대한 이론적 고찰<sup>14)</sup>

cement 경화체 중에 있어서 해수성분 이온의 확산을 검토하는 경우 고상으로서 박판중에 있어서의 이온의 확산을 생각할 수 있는데 본 실험에서는 보다 실제에 가까운 semi-infinite solid의 model을 기본으로 한 실험을 하여 cement 경화체 중의 해수성분 이온의 확산계수를 구하였다.



〈그림-4〉 Diffusion of sea-water component ions into semi-infinite-solid composed of cement paste.

이 semi-infinite solid 중에서의 이온의 확산은 Fick's 2nd law로부터 고상중에서의 확산계수를 구할 수 있다.

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \dots\dots\dots ①$$

$$I.C : t = 0 \quad 0 < x < \infty \quad C_x = 0 \dots\dots\dots ②$$

$$B.C : x = 0 \quad 0 < t < \infty \quad C_x = C_0 \dots\dots\dots ③$$

①식의 양변에  $e^{-pt}$ 를 곱하고  $t$ 에 대해 0부터  $\infty$ 까지 적분하면,

$$\int_0^\infty e^{-pt} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dt - \frac{1}{D} \int_0^\infty e^{-pt} \frac{\partial c}{\partial t} \cdot dt = 0 \dots\dots\dots ④$$

$$\int_0^\infty e^{-pt} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dt = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \int_0^\infty c \cdot e^{-pt} dt = \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x^2} \dots\dots\dots ⑤$$

$$(\bar{c} = \int_0^\infty C \cdot e^{-pt} dt)$$

여기서 부분적분하여 식②에 의해

$$\int_0^\infty e^{-pt} \frac{\partial c}{\partial t} \cdot dt = [c \cdot e^{-pt}]_0^\infty + P \int_0^\infty c \cdot e^{-pt} - P\bar{c} \dots\dots ⑥$$

을 얻는다.

$$D \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x^2} = P\bar{c} \dots\dots\dots ⑦$$

또, 경계조건 식③에서 다음의 특수해를 얻는다.

$$\begin{aligned} \bar{C} &= \int_0^\infty C_0 \cdot e^{-pt} dt = C_0 \left[ -\frac{e^{-pt}}{p} \right]_0^\infty \\ &= C_0 \left( 0 - \frac{-1}{p} \right) \\ &= \frac{C_0}{p} \quad (x=0) \dots\dots\dots \textcircled{8} \end{aligned}$$

식①의 풀이는 식⑧의 특수해를 만족시킨다. 더우기  $x$ 가 무한대로 됨에 따라  $\bar{C}$ 는 유한치에 가까우므로 일반해는 다음과 같이 된다.

$$\bar{C} = \frac{C_0}{p} e^{-qx} \dots\dots\dots \textcircled{9}$$

여기서  $q^2 = p/D$

Laplace 변환에서,

$$\bar{V}(p) = \int_0^\infty e^{-pt} V(t) dt, \quad q = \sqrt{p/D}$$

이라면,

$$\bar{V}(p) = e^{-qx}/p \text{ 일 때}$$

$$\bar{V}(t) = \text{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \dots\dots\dots \textcircled{10}$$

따라서 식⑨에서,

$$C_x = C_0 \text{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \dots\dots\dots \textcircled{11}$$

또는

$$\frac{C_x}{C_0} = 1 - \text{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \dots\dots\dots \textcircled{12}$$

여기서

$C_x$ : 표면으로부터 거리  $x$ , 시간  $t$ 의 paste 내부농도

$C_0$ : paste 표면의 농도

$D$ : 확산계수

식⑫에서 일정시간에 걸친 실험을 통하여  $C_x$ 와  $x$ 와의 관계를 그려 확산계수  $D$ 를 구할 수 있다. 만약 cement 경화체의 표면으로부터의 거리  $x'$ 에서  $C_x = 0$ 이라면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$x' = k\sqrt{Dt} \dots\dots\dots \textcircled{13}$$

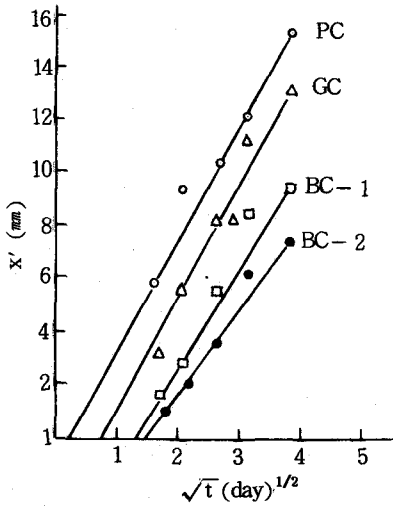
따라서 어떤 방법으로든지 시간  $t$ 에서 해수성분 이온의 확산거리  $x'$ 를 측정한다면



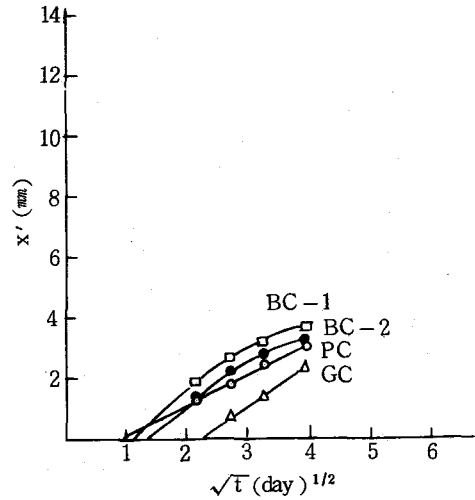
경화체 중의 확산이온의 농도를 측정할 필요없이 식(13)에 의해 확산계수를 구할 수 있다.

4-2 발색법에 의한 측정결과

확산이 Fick's 2nd law 에 따르면 앞에서 말한 식(13)에 의해 확산계수를 구할 수 있다. <그림-5>, <그림-6>은 각 cement에 대한  $Cl^-$  이온 및  $SO_4^{2-}$  이온의 확산에 대한 측정결과를 나타낸다.



<그림-5> Penetration of  $Cl^-$  ion in each cement paste measured colorimetric method.



<그림-6> Penetration of  $SO_4^{2-}$  ion in each cement paste measured by colorimetric method.

또 <표-4>에 식(13)에 의해 구한 확산계수를 나타내었으며, <표-5>에 M. Collepardi<sup>7)</sup>, Isogai<sup>4)</sup>, Goto<sup>8)</sup> 등이 구한  $Cl^-$  이온의 확산계수를 나타내었다.

Diffusion coefficient of  $Cl^-$  and  $SO_4^{2-}$  through each cement paste

<표-4>

	$Cl^-$ ( $cm^2/sec$ )	$SO_4^{2-}$ ( $cm^2/sec$ )
PC	$5.671 \times 10^{-8}$	$7.678 \times 10^{-9}$
GC	$5.58 \times 10^{-8}$	$1.096 \times 10^{-8}$
BC - 1	$3.742 \times 10^{-8}$	$1.034 \times 10^{-8}$
BC - 2	$2.286 \times 10^{-6}$	$3.04 \times 10^{-8}$

**Diffusion coefficient of  $Cl^-$  by M. Collepardi ,  
J. Isogai , S. Goto**

〈 표 - 5 〉

M. Collepardi	$2.51 \times 10^{-8}$ $cm^2 / sec$
Isogai	$4.7 \times 10^{-8}$ $cm^2 / sec$
Goto	$3.8 \times 10^{-8}$ $cm^2 / sec$

보통 portland cement 중의  $Cl^-$  이온의 확산계수는  $5.671 \times 10^{-8}$ 로 Collepardi, Isogai Goto 등이 구한 확산계수와 잘 일치 하였다. 〈그림-5〉에서 볼 수 있듯이  $x'$  와  $t$  가 식(13)을 만족하게끔 직선성을 나타내는데 이것은 cement 경화체 중의  $Cl^-$  이온의 확산이 Ficks 2nd law에서 유도된 근사식 (13)에 의해 확산계수를 구하는 것의 타당성을 나타낸다고 할 수 있다.

Goto<sup>19)</sup>에 의하면 cement 경화체와  $Cl^-$  이온과의 반응에서 반응율이 낮을수록 시간축상의 (-)축에 절편을 갖는다고 하였는데, 〈그림-5〉에 의하면  $Cl^-$  이온과의 반응은 portland cement  $\rightarrow$  석고첨가 cement  $\rightarrow$  slag 첨가 cement 의 순으로 반응율이 높은 것을 알 수 있다. 또 〈표-6〉에 각 cement 의  $Cl^-$  이온의 확산계수를 비교하여 나타내었다.

$SO_4^{2-}$  이온의 경우에는  $Cl^-$  이온과 침투확산이 훨씬 적는데 이것은  $SO_4^{2-}$  이온이 경화체 표면 부근에서 고황산염을 형성하여 조직을 치밀화시켜 더 이상의 침투확산을 방해하기 때문이라 생각된다.

**Diffusion coefficient of  $Cl^-$  through each cement paste.**

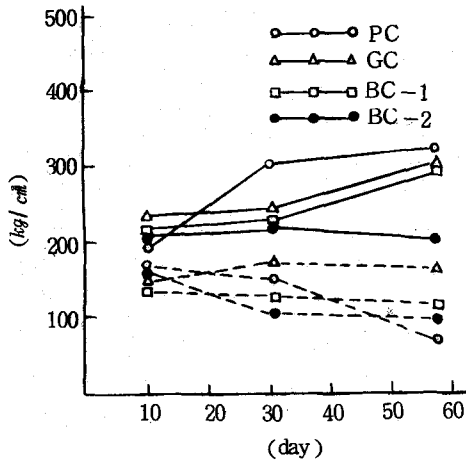
〈 표 - 6 〉

	time of immersion	diffusion distance(mm)	diffusion coefficient ( $cm^2 / sec$ )
PC	7 day	10.1	$4.68 \times 10^{-8}$
GC	7 day	8.1	$3.013 \times 10^{-8}$
BC-1	7 day	5.7	$2.236 \times 10^{-8}$
BC-2	7 day	3.6	$6.019 \times 10^{-8}$

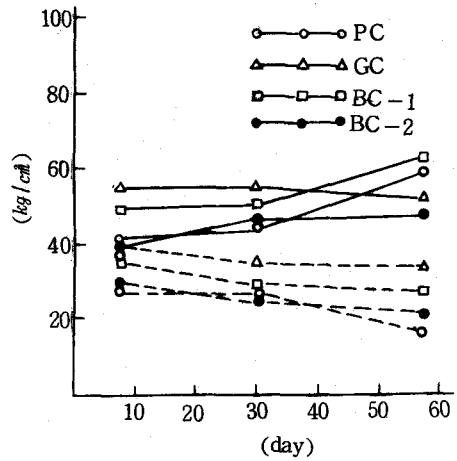
#### 4-3 강도측정 결과

〈그림-7〉 〈그림-8〉에 해수성에 침적시켰을 경우의 압축강도와 꺾임강도를 비교한 것을 나타내었다. 또한 〈그림-9a〉에 56일간 해수에 침적시켰을 때의 각 cement 표면의 균열현상을 나타내었으며, 〈그림-9b〉에는 portland ce-

ment 의 해수중에 7 일, 28 일, 56 일간 침적시켰을 경우의 표면 균열현상에 대한 사진을 실었다. portland cement 의 경우 순수한 물에 침적시켰을 때는 시간이 지남에 따라서 약간 정도가 상승하였으나 해수에 침적시켰을 경우에는 현저하게 저하됨을 볼 수 있는데, 이것은 portland cement 중의  $C_3A$ 와 해수중의 황산염이 반응하여 ettringite 를 생성, ettringite 의 결정압에 의해 조직이 붕괴되기 때문이며, <그림-9 b>에서 볼 수 있듯이 7 일 침적시킨것 보다 56 일 침적시킨것이 표면의 균열현상이 뚜렷하게 나타나고 있다. 석고를 첨가한 cement 와 Slag 를 첨가한 cement 의 경우, portland cement 보다는 강도의 저하가 미약한 것을 볼 수 있는데 이것은 초기의  $C_3A$ 를 안정화시켜 경화체 조직이 더욱 치밀하게 되어 황산염의 침투확산을 방지하기 때문이다.



<그림-7> Compressive strength of each cement pastes immersed in water(—) or in artificial sea-water(---).



<그림-8> Bending strength of each cement pastes immersed in water(—) or in artificial sea-water(---).

#### 4-4 DTA에 의한 분석결과

50°C 부근과 120°C 부근의 ettringite 의 탈수분해에 의한 peak 를 보면 portland cement 의 경우, <그림-10>에서 볼 수 있듯이 해수침적시간이 경과함에 따라서 흡열 peak가 커져 ettringite 의 생성이 증가되고 있음을 볼 수 있다.

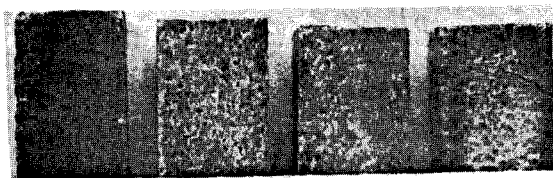
석고를 첨가한 cement 의 경우, <그림-11>에서 볼 수 있듯이 석고의 존재가 90°C 에서 탈수에 의한 흡열 peak 가 나타내는 것으로 보아 해수침적 7 일까지는 계속 존재하고 있음을 알 수 있으며, 석고의 함량은 시간이 지남에 따라 조금씩 감소

되고 있다. 한편 ettringite의 탈수온도 50°C 및 120°C 전후의 흡열 peak를 보면 침적시간이 지나도 별로 변하지 않음을 알 수 있다.

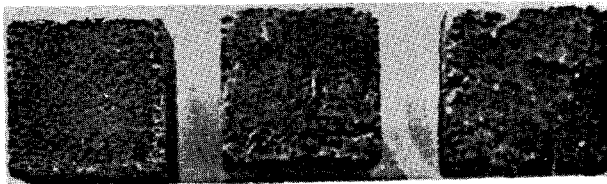
마지막으로 slag를 첨가한 시료의 경우 역시 <그림-12>에서 알 수 있듯이 ettringite의 생성량은 침적시간과 무관하게 별로 큰 증가를 보이고 있지 않다.

4-5 SEM에 의한 조직관찰 결과

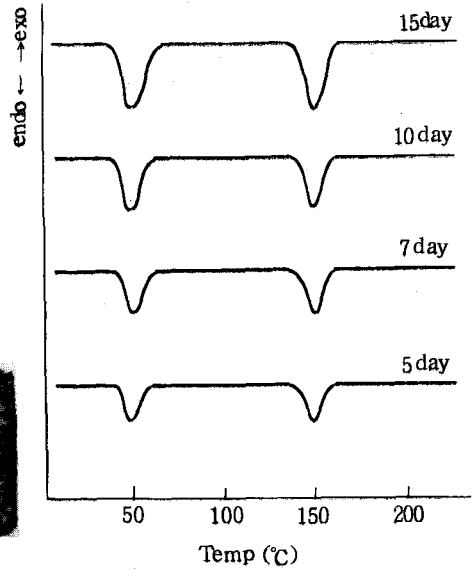
portland cement의 경우 ettringite의 생성이 왕성함을 볼 수 있으며 그로인한



BC-2 BC-1 GC PC  
 <그림-9a> Photographs of each cement pastes in artificial sea-water for 56day



7day 28day 56day  
 <그림-9b> Photographs of portland cement pastes immersed in artificial sea-water for 7day, 28day, 56day.

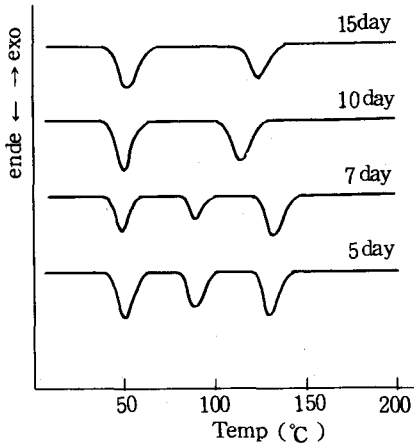


<그림-10> DTA curve of normal portland cement pastes 5. 7. 10. 15 day

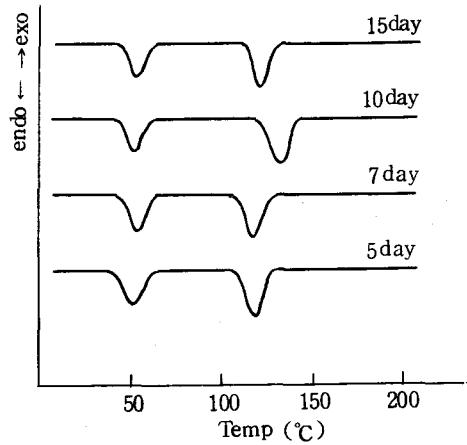
결정압에 의한 팽창을 잘 나타내 주고 있다. 한편 석고첨가 cement를 보면 그 조직이 ettringite의 생성이 균일하게 일어나 대단히 안정된 것을 알 수 있으며, slag첨가 시료의 경우도 portland cement와는 달리 대단히 치밀한 조직을 형성하고 있으며, 커다란 공동이 존재하며, 그 안쪽으로 수화 생성물이 성장하고 있음을 볼 수 있다 각 시료에 대한 SEM 촬영 사진을 <그림-13>에 실었다.

4-6 고찰

Cement mortar의 내수성에서 강도의 면에서 볼 때, 강도는 ettringite 및 조직의 치

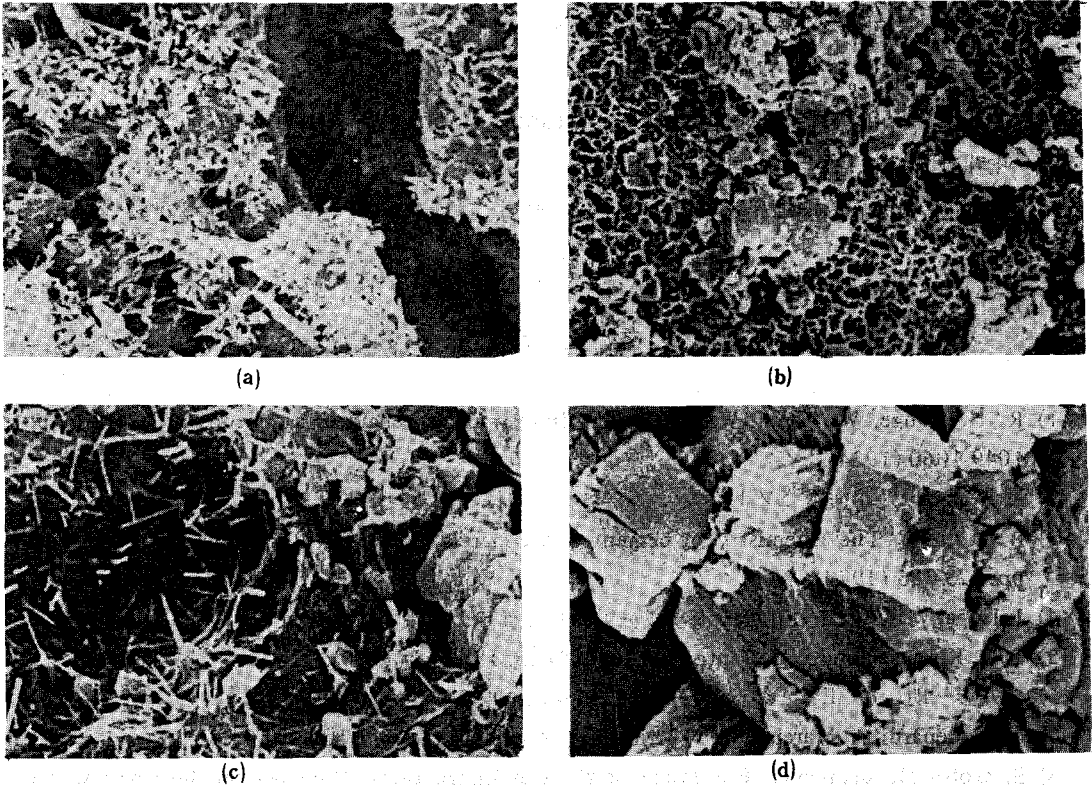


〈 그림 - 11 〉 DTA curve of cement pastes containing gypsum 7 wt % for 5. 7. 10. 15day



〈 그림 - 12 〉 DTA curve of cement pastes containing slag 50wt % for 5. 7. 10. 15 day

밀화에 영향을 받는 것을 알았다. portland cement 의 경우 확산거리가 cement나 s-lag 첨가 cement 보다 크며, 〈 그림 - 10 〉에서 볼 수 있듯이 ettringite 의 생성량은 시간이 증가함에 따라서, 또 확산거리가 클수록 많아지고, 또 ettringite 의 결정압으로 인하여 cement mortar 의 강도가 현저하게 저하됨을 알았다. 또 〈 그림 - 13 a 〉에서도 ettringite 에 의한 균열현상을 확인할 수 있었다. 석고첨가 cement 의 경우, 〈 그림 - 13 b 〉에서 보아 알 수 있듯이 ettringite 의 생성이 균일하여 조직이 안정된 것을 볼 수 있으며, 경화된 후에 이미 다량의 ettringite 가 형성 되어 해수중의 황산염 침투에 의한 ettringite 의 생성은 거의 없다고 볼 수 있다. 이것으로 보아 cement mortar 를 해수중에 침적시켰을 경우에 강도에 영향을 미치는 것은 침투 확산한 황산염과의 반응에 의해 생성되는 ettringite 의 결정압에 의한 것임을 알 수 있다. slag 첨가 cement 의 경우도 〈 그림 - 12 〉에서 보아 알 수 있듯이 ettringite 의 생성량은 거의 시간과는 무관함을 볼 수 있다. 〈 그림 - 13 c 〉에서 보면 조직이 치밀하게 이루어져 있음을 볼 수 있는데 그 안쪽으로 수화 생성물이 성장하고 있음을 볼 수 있다. 이 slag 첨가 cement 는 석고첨가 cement 보다 강도가 낮은데 이 이유는 조직은 치밀하지만 그 내부에 커다란 공동이 존재하고 있기 때문이라고 생각된다. 즉, cement mortar 에서 강도의 관점에서 보아 강도의 증진에는 ettringite 의 생성을 억제하고, 해수 성분 이온의 침투 확산을 방지하는데는 slag 를 첨가하는 것이 더 바람직하다. 그 이유는 석고를 첨가한 cement 는 해수성분 이온중  $Cl^-$  및  $SO_4^{2-}$  이온이 미세하나 직선적으로 확산하고, slag 를 첨가한 cement 는 해수성분 이온이 일정시간이 지나면 서서히 곡선을 그리며 확산하기 때문이다.



〈 그림 - 13 〉 SEM of each cement paste immersed in artificial sea-water for 56 day (a, b, c)  
 a) normal portland cement paste  
 b) cement paste containing gypsum 7wt%  
 c) cement paste containing slag 50%  
 d) normal portland cement paste immersed in water for 1 day

## 5. 결 론

보통 portland cement, 석고를  $SO_3$ 로 환산하여 4 wt % 첨가한 cement, slag 10 wt %를 첨가한 cement, slag 50wt % 첨가한 cement 등 4종의 cement mortar 경화체를 2 배로 진하게 한 인공해수에 침적시켜  $Cl^-$  이온 및  $SO_4^{2-}$  이온의 확산계수를 구하고, 강도시험, DTA 분석, SEM 사진관찰 등을 행한 결과로 다음의 결론을 얻었다.

1) 각 경화체 중의 해수성분 이온의 확산은 일반적으로 Fick's 2nd law 에서 그리 크게 벗어나지 않으며 후기에는 조직의 변화에 따른 영향이 약간 나타난다.

2)  $Cl^-$  이온 및  $SO_4^{2-}$ 의 확산속도는 보통 portland cement 의 경우,  $Cl^-$  이온은  $5.671 \times 10^{-8}$  cm/sec 이고,  $SO_4^{2-}$  이온은  $7.678 \times 10^{-9}$  cm/sec 로 기존 연구 결과들과 거의 동일하였다.

3) DTA 의 결과 portland cement 의 경우 해수침적 시간에 비례하여 ettringite 의 생성의 증가가 뚜렷하였다. 그러나 석고나 slag 를 첨가한 cement 는 시간과 거의 무관하다.

4) SEM 에 의한 조직관찰 결과 portland cement 는 ettringite 생성에 의한 조직의 파괴가 있다. 그러나 석고나 slag 를 첨가한 경우는 그러한 현상이 없다.

5) 내해수성을 증진시키기 위해서는 본 실험 결과 석고를 첨가시키는 것이 가장 우수하다.

### 참 고 문 헌

- 1) R. H. Bouge, W. Lerch, W. C. Taylor "Industrial and engineering chemistry" 26(10), pp. 1049-1060 (1934).
- 2) R. Kondo, "耐海水也ソト"
- 3) B. M. Lea "The Chemistry of cement and concrets" Chemical Publishing Co. New York. pp. 223-335 (1972)
- 4) J. Isogai. "也メソト硬化體と海水成分との相互作用に関する研究" (1976).
- 5) G. L. Kalousek and E. J. Benton. ACI 67 (2) pp. 187-192 (1970).
- 6) 求井彰一朗 "工業と製品" 50, pp. 1~10 (1970)
- 7) M. Collepardi, A. Marcialis, R. Turriziani, J. A.C.S. 55 (10) pp. 534-535 (1972).
- 8) S. Goto, H. Ushiyama, Processing of the 6th International Congress on the Chemistry of Cement, Moscow, Vol. 2-1, pp. 331-337 (1976).
- 9) O. E. Gjorv, ACI 68, pp. 60-67 (1971)
- 10) W. Riedel, R. Bimberg, M. Hawecker and Ch. Gohring, ZEMENTKALK - ZIPS 24, pp. 283-300.
- 11) KSF 2405-75.
- 12) J. Crank "Mathmatics of diffusion" pp. 18-19.
- 13) R. H. Bouge "The Chemistry of portland cement" 2nd ed. pp. 605-700 (1955).
- 14) O. E. Giorv, I. Gukild, H. P. Sundh, Bulletin Rilem, No. 32 pp. 305-322 (1966).
- 15) M. Collepardi, A. Marcialis, R. Turriziani. 11 cemento 3, pp. 143-150 (1972).
- 16) R. Kondo, "Processing of the 4th International Symposium on the Chemistry of Cement" Washington D.C. pp. 881-888 (1960).
- 17) M. Daimon, T. Akiba, R. Kondo, J.A.C.S., 54 (9) pp. 423-428 (1971).
- 18) C. J. Geankoplis "Mass Transport Phenomena", Holt, Rinehart & Winston, Inc. New York. pp. 212-215 (1972).
- 19) H.H. Bache, J.A.C.S., 53 (12), pp. 654-658 (1970).
- 20) J.F. Young, Cement & Concrete Res, 2, pp. 415-433 (1972).
- 21) F. W. Löcher, ZEMENT - KALK - ZIPS, 9, p. 395 (1966).