

알칼리 흡착거동에 대한 Alumina의 역할

(A Role of Alumina for Alkali Sorption Behaviour in Cement System)

홍성윤*, 이은호

<한일시멘트(주) 중앙연구소>

1. 서론(Introduction)

포틀랜드시멘트 중에 존재하는 알칼리는 그 양이 ~1% 정도되는 미량성분이다. 알칼리는 클린커에서 Sulfates, Silicates, Aluminates 화합물로서 존재하며 물과 혼합 후 수산화알칼리 형태로 용해된다. 알칼리황산염은 수분이내에 물에 용해되며 다른 화합물은 그보다 느리게 용해되지만 28일 이내에는 거의 모든 알칼리가 용해상태로 존재하게 된다. 수산화알칼리는 시멘트의 수화과정 중에 용해상태로 남아 있어 시멘트, 콘크리트의 수화 및 내구성에 상당한 영향을 미치고 있다. 예를 들면 알칼리는 Ca의 용해도를 급격하게 낮추어 액상중에서 Ca이온의 반응에 필요한 양 만큼의 물질이동을 억제시킨다. 또한 경화된 콘크리트에서는 용해알칼리에 의해 조성된 강한 pH 분위기가 반응성 골재와의 반응을 주도하여 콘크리트의 정상적인 물성발현 및 내구성에 악영향을 미친다.

시멘트콘크리트 경화체의 장기적 내구성을 예측하는 방법으로서 pore solution의 이온농도를 해석하는 기법⁽¹⁻²⁾이 자주 사용된다. pore solution의 이온분포가 주는 의미는 여러가지가 있으나 대표적으로 수화반응 메카니즘, 알칼리 골재반응의 진행가능성, 철근부식의 가능성, 마지막으로 유해원소의 고정능력 여부 등에 관한 기본정보를 제공한다. 한편, 시멘트콘크리트 경화체의 세공이온분포를 정확하게 해석하려면 경화체의 물리화학적 환경에 대한 근거있는 전제조건이 수반되어야 한다. 예를 들어서 시멘트와 사용혼합재의 정확한 화학분석치, 알칼리이온을 고정할 수 있는 수화물의 종류 및 양, 물의 존재상태 등이다. 그러나 이러한 pore solution 해석기법은 그 효용성에도 불구하고 실험과정이 복잡하고 장시간 소요되는 단점 등으로 경험적인 해석 수준에 머물고 있는 것이 사실이다. Taylor⁽³⁾ 등은 실험에 영향을 줄 수 있는 인자를 일반화된 식으로 표현하여 보편성을 갖는 pore solution의 예측식을 만들어 냈으나 이러한 진전에도 불구하고 여전히 그 효용성 측면은 불완전하다. 기존의 연구결과에 대한 해석에서 한 가지의 의문사항은 혼화재(슬래그, 플라이애쉬, 실리카 폼 등)가 사용된 경우 pore solution에 존재하는 알칼리의 분포(pore solution내에 있는 알칼리이온의 절대량을 의미하는 것이 아닌 고상과 액상간의 알칼리 분포비율을 의미하는 것임)가 보통포틀랜드시멘트에 비해서 현저하게 줄어든다는 것이다. 자연스러운 의문 중의 하나는 액상에 용해상태로 있어야 할 알칼리는 어디에 존재하고 있는 것인가 하는 점이다. 여러가지 연구결과⁽⁴⁻⁵⁾에 의해서 우리가 상정할 수 있는 가정은 알칼리 이온은 시멘트 수화물에 어떤 형태로든 고정되어 있다는 것이다. 이러한 의문에 대한 해답이 정량적으로 설명되어 질 수 있다면(물론 해석에 영향을 줄 수 있는 다른 인자도 있지만) 이는 콘크리트의 내구성을 예측할 수 있는 분야의 연구에 매우 귀중한 단서를 제공해 주는 결과가 될 것이다.

본 연구에서는 수화물 중 어떤 고상물질이 알칼리를 고정하는가 하는 문제에서 출발하지는 않았다. 본 연구는 수화물의 전체 시스템을 좌우하는 대표수화물(C-S-H)에 초점을 맞추었으며 나머

지 수화물은 기존의 연구결과 (예를 들어 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 및 에트링가이트는 알칼리 고정능력이 매우 미약함)를 토대로 전체수화물 시스템을 단순화 하였다(즉, C-S-H와 액상). 본 연구를 수행하기 위하여 가장 필요로 하는 전제조건은 사용재료의 물리화학적 균질성이다. 즉 실험에 사용하는 C-S-H의 조성비적 균질성(예를들어 Ca/Si), 그리고 C-S-H에 존재하는 수분상태의 정확한 해석 등이 필수적이라 할 수 있다.

본 연구에서는 C-S-H와 액상사이의 알칼리분포 상태를 분배계수 R_d (Distribution Ratio)로 정의하였다. 본 연구에서 추가적으로 고려해야 할 것은 혼화재로부터 오는 성분의 영향이다. 즉, 슬래그나 플라이애쉬를 사용할 경우 성분중의 Al, Fe 등은 Si 사면체 격자에 치환⁶⁾될 수 있으며 이는 C-S-H 구조적 변화를 야기시킨다. 이에 따른 알칼리 이온의 고정에 대한 영향을 본 연구에서는 검토하였다.

2. 실험방법(Experimental)

2.1 C-(A)-S-H 제조

실험결과를 정략적으로 유도해 내기 위하여 세가지 Ca/Si 몰비(1.5, 1.2, 0.85)를 갖는 순수한 C-S-H를 실험실적으로 제조하였다. C-S-H를 제조하기 위한 재료로서는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 Degussa Aerosil 300 silica를 사용하였다. 제조된 C-S-H는 조성상의 균질성을 최대한 확보하고자 20°C에서 약 24개월동안 교반을 실시하면서 Ageing 시켰으며 AEM(Analytical Electron Microscopy) 분석결과 조성적으로 균질한 C-S-H가 제조되었음이 확인되었다. 이렇게 제조된 C-S-H에 혼합재가 첨가된 경우를 상정하기 위하여 비정질 알루미늄나 젤을 첨가하여 C-S-H 결정구조내에 존재케 함으로서 C-A-S-H(aluminium substituted C-S-H)를 제조하였다. 첨가된 알루미늄은 aluminium nitrate hydrate와 암모니아 용액을 사용하여 석출시킨 것으로 석출물은 잔존 암모니아와 nitrate 성분이 완전히 제거되도록 여러 번의 세척과정을 거쳤다. C-A-S-H젤은 C-S-H와 마찬가지로 조성상의 균질성을 확보하기 위해서 약 12개월 간의 Ageing을 실시하였으며 AEM 분석결과 C-S-H와 마찬가지로 조성적으로 균질한 C-A-S-H젤을 확인할 수 있었으며 대략 6~7% 정도의 Si가 Al에 의하여 치환된 것으로 판명되었다.

2.2 Gel 특성

제조된 C-S-H 및 C-A-S-H젤을 소량 취하여 FES(Flame Emission Spectroscopy) 분석을 실시한 결과 젤내에 존재하는 알칼리는 Na 0.02mM/l, K 0.02mM/l의 범위를 보였으며 이 결과는 실험결과에 영향을 주지 않는 극히 미량의 범위이다. 또한 제조된 젤은 이산화탄소에 의한 반응을 차단하기 위하여 N_2 분위기에서 실험을 진행하였으며 X-선 회절분석 결과 제조된 젤은 비정질 C-S-H로서 극미량의 CaCO_3 가 검출되어 실험에 사용될 수 있는 조건을 갖춘 것으로 판명되었다. 젤이 갖고 있는 수분의 함량 중 자유수분의 양을 결정하기 위하여 CaCl_2 에서 약 7일간 soft dry 시켰으며(이후 모든 실험은 soft dry된 젤을 사용) 이후에 ignition loss에 의한 방법으로 수분의 함량을 측정하였다. 이 수분 함량은 105°C에서 측정한 젤의 수분함량보다 약간 낮은 결과를 나타내었다.

2.3 알칼리흡착실험

알칼리흡착실험을 위하여 알칼리용액과 젤의 혼합비율을 약 15정도(gel 약 0.6g, 알칼리용액과 gel 내부의 자유수분 합 약 9ml)에서 일정하게 실시하였으며 모든 과정은 CO_2 에 의한 영향을 배제하

기 위하여 질소분위기에서 이루어졌다. 미리 제조된 알칼리 표준용액은 15-300mM 범위에서 제조되었으며 젤과 혼합전 부피를 정확히 측정하여 초기 알칼리 총량을 정확하게 알도록 하였다. 알칼리용액과 혼합된 C-(A)-S-H는 완전히 밀봉시켜 20°C에서 평형상태가 유지되도록 교반을 행하였다. 액상샘플은 주기적으로 채취하여 0.45 μ m의 Millipore 필터를 이용하여 미세한 고상입자를 걸러내고 액상만을 채취하였다. 걸러진 액상중에 존재하는 알칼리(Na, K) 농도는 FES에 의해 공인된 표준물질에 의해 측정되었다.

알칼리의 C-S-H 및 C-A-S-H에 의한 흡착량은 초기 알칼리용액의 부피(V)와 알칼리농도의 감소치(ΔC) 곱으로서 $V\Delta C$ 로 계산된다. 데이터는 분배계수(distribution Ratio, R_d)로 계산되며 다음과 같이 나타낼 수 있다. 즉, 분배계수는 알칼리가 고상과 액상으로 나뉘어져 분포되는 경향을 나타낸다.

$$R_d \text{ (m}^2\text{/g)} = \frac{\text{Alkali in Solid(mM/g)}}{\text{Alkali concentration in solution(mM/ml)}}$$

3. 결과 (Results)

3.1 C-(A)-S-H의 특성

C-S-H의 균질성은 본 연구의 결과를 좌우하는 매우 중요한 인자이다. 선행연구결과⁷⁾로부터 시멘트콘크리트경화체의 C-S-H는 그 조성적 균질성이 매우 떨어지는 것을 알 수 있다. 이 사실은 C-S-H는 nanoscale 단위 심지어는 microscale 단위까지 조성과 구조적 측면에서 매우 다른 C-S-H의 집합체로 이루어져 있으며 Ca/Si 비를 기준으로 경우에 따라 ~1 정도까지 차이 나는 것을 확인할 수 있다. 이는 시멘트시스템에서 각 부위마다 물리화학적 특성이 일률적으로 같을 수 없음을 의미하여 nanoscale 단위로 분석영역을 확대할 수록 이에 대한 영향을 더욱 확인할 수 있다. 본 연구에 사용된 C-S-H는 이러한 이유에서 조성적으로 최대한 균질성을 확보토록 하였다. 이를 위하여 화학적 평형에 도달할 수 있는 충분한 시간(24개월)을 부여하였으며 제조가 끝난 후 성분분석 결과, 젤은 균질한 상태로 제조되었음을 확인할 수 있었다.

Table 1. Ca/Si ratios of C-S-H aged 24 months at 20°C

Target Ca/Si	AAS Ca/Si		No.of Analysis	AEM	
	30 days	24 months		Ca/Si 30 days	Ca/Si (ESD) 24 months
0.85	0.87	0.86	10	0.85	0.83 (0.03)
1.0	1.08	1.01	20	1.09	1.04 (0.07)
1.2	-	1.21	10	-	1.20 (0.04)
1.3	-	1.29	-	-	-
1.4	-	1.41	10	1.42	1.38 (0.07)
1.5	1.53	1.50	10	1.56	1.42 (0.08)
1.7	-	1.72	-	-	-
1.8	1.87	1.81	10	1.78	1.64 (0.09)
2.0	-	2.02	-	-	-

물론 이것은 nanoscale 단위의 구조적 균질성을 확보했다는 의미는 아니지만 실험오차를 줄일 수

있는 최소한의 근거 있는 조건은 확보했다는 의미로 해석할 수 있다. 표 1,2에 제조된 C-S-H 및 C-A-S-H의 조성분석 결과를 나타내었다. 균질성에 대한 근거는 AAS(Atomic Absorption Spectroscopy: bulk analysis), AEM(Analytical Electron Microscopy: nanoscale analysis) 분석을 통하여 그 균질성을 확인하였다. 표 1의 C-S-H 성분분석 결과에서 알 수 있듯이 분석방법에 따라 C-S-H의 Ca/Si 변화도 매우 다르게 나타남을 알 수 있다. AAS에 의한 분석은 반응시간 경과에 따른 Ca/Si의 차이가 크지 않는 반면 AEM에 의한 분석은 반응시간 경과에 따른 Ca/Si의 분명한 차이를 나타내고 있다.

Table 2. Statistical treatment of measured data and estimated error interval (95% confidence intervals based on Student's t test)

Sample	No. of Analysis	Average*	STD	95% confidence
a. Cure duration, 2 months				
C-A-S-H : Ca/Si 0.85	10	0.478	0.312	± 0.228
C-A-S-H : Ca/Si 1.2	10	0.481	0.259	± 0.185
C-A-S-H : Ca/Si 1.5	10	0.469	0.191	± 0.139
b. Cure duration, 12 months				
C-A-S-H : Ca/Si 0.85	10	0.467	0.071	± 0.051
C-A-S-H : Ca/Si 1.2	10	0.491	0.099	± 0.071
C-A-S-H : Ca/Si 1.5	10	0.467	0.080	± 0.057

물론 그 한계는 Ca/Si 약 1.5 이상부터 확인될 수 있으며 1.5 이하에서는 분석방법별 반응시간별 차이가 크게 두드러지지 않았다. AEM 분석에서 반응시간에 따라 높은 Ca/Si를 갖는 C-S-H에서 조성적 변화가 일어나는 것은 Ca(OH)₂의 생성에 기인하는 것이다. C-S-H의 구조모델은 여러 가지 이론⁽⁸⁻¹⁰⁾이 있지만 본 실험결과는 그 중에서 C-S-H와 Ca(OH)₂가 고용체(solid solution)를 형성하고 있다는 이론을 뒷받침 해주는 결과가 될 수 있다. 표1의 결과로부터 알 수 있듯이 C-S-H의 본질적 특징은 nano-scale 단위로 해석될 수 있으며 bulk analysis에 의한 분석은 타당치 않음을 알 수 있다. 즉 C-S-H내에 존재하는 유리 Ca(OH)₂의 존재상태를 구분할 수 없다는 의미이다. 표1의 결과로부터 C-S-H는 Ca/Si 1.4~1.5범위에서 유리 Ca(OH)₂와 2상으로 존재하는 조성적 한계영역을 보여주고 있으며 그 이상의 Ca/Si에서 Ca(OH)₂의 존재를 확인할 수 있었다. 본 연구에 사용된 C-S-H의 Ca/Si 범위는 0.85, 1.2, 1.5로서 Ca(OH)₂의 생성으로 야기될 수 있는 실험오차를 무시할 수 있는 범위로 선택하였다.(Ca(OH)₂의 알칼리흡착은 매우 미약함) C-S-H는 다른 분석을 통하여도 그 특성을 확인하였으며 X-선 회절분석, FT-IR, TEM 기법을 이용하였다. 이 결과는 본 논문에 제시하지는 않았다. C-S-H의 구조속에는 여러 다른 성분이 격자치환형태로 고용될 수 있으며 대표적으로 Al, S를 들 수 있다. 예를 들어 고온에서 장기간 방치된 콘크리트는 에트링가이트의 분해가 촉진되고 이 성분중의 S는 C-S-H내부로 치환된다. Al 또는 S의 Si 격자위치에 치환 고용에 대한 증명은 ²⁷Al NMR⁽¹¹⁻¹³⁾ 결과로서 확인된 바 있다. 본 연구에 사용

된 C-A-S-H를 제조하기 위하여 첨가된 Al의 양은 약 0.5mM Al/g-CASH로서 상대적으로 미량(약 6-7%의 Si 치환량)이지만 다량을 첨가할 경우 제2상(secondary phase : CAHx)의 생성가능성으로 인하여 균질성에 영향을 줄 우려가 있다. Al의 C-S-H내 고용상태를 AEM을 이용하여 분석한 결과 재령 2개월에서는 Al의 고용이 매우 균질하게 이루어지지 못한 반면 12개월 경과후에는 조성적 균질성을 확보한 것으로 확인되었다. 표2는 제조된 C-A-S-H젤의 Al 고용상태를 AEM분석으로서 나타낸 결과이다. 표에서 확인할 수 있듯이 재령경과에 따라 조성적 균질성이 확보되고 있다.

3.2 알칼리 흡착

3.2.1 C-S-H

C-S-H의 알칼리 흡착결과를 표 3에 나타내었다. 3종류(Ca/Si 0.85, 1.2, 1.5)의 C-S-H젤을 초기 농도 15, 50, 100, 300mM/l 을 갖는 알칼리용액(Na, K)에 교반하여 흡착평형을 이룰때까지 반응시킨 결과로서 고상과 액상의 알칼리분포를 분배계수(실험항에서 기술)로 나타내었다. 평형에 필요한 도달시간은 약 2~3일 소요되었으며 그 이상 반응시간을 연장(12개월)하여도 알칼리 흡착 정도에는 큰 변화가 없었다. 표3에 보인 결과와 같이 Ca/Si 1.5~1.2 범위에서는 R_d 값의 증가폭이 완만하지만 Ca/Si 1.2~0.85 범위에서는 그 증가폭이 커짐을 알 수 있다. 이는 C-S-H에 의한 알칼리 흡착거동은 일정한 규칙을 갖고 있으며 Ca/Si에 따라 큰 영향을 받는다는 의미이다. 즉 C-S-H의 Ca/Si가 감소할수록 알칼리 흡착량은 증가되는 경향을 보인다. 그러나 이러한 경향에도 불구하고 C-S-H젤 자체는 그 흡착능에 있어서 탁월한 효과를 발휘하고 있지는 못한 것으로 나타났는데 이는 선행연구자⁶⁾의 결과와 일치하는 것이다. 다만 흡착된 알칼리 총량은 (Na, K)/(Ca, Si) 개념에서 2%를 넘는 수준이 되며 시멘트경화체의 수화물중 C-S-H가 대부분을 차지한다는 점을 고려할 때 이정도도 의미있는 흡착량이 된다. 알칼리의 종류에 따른 흡착정도는 크게 다르지 않고 Na, K 모두 비슷한 흡착경향을 나타내었는데 이는 Na와 K가 유사한 ionic strength를 갖는 이유로 생각된다. 본 실험결과로부터 알 수 있는 사항을 요약하면 다음과 같다.

- 1) 알칼리와 C-S-H 시스템의 흡착평형에 도달되는 시간은 수일이내로 매우 빠르다.
- 2) 분배계수 R_d 값은 Ca/Si에 대해 강한 의존성이 있으며 Ca/Si가 작을수록 급격히 증가하는 경향을 보인다.
- 3) 알칼리종류에 관계 없이 유사한 흡착경향을 보인다.

3.2.2 C-A-S-H

표 3에 Al이 고용된 C-A-S-H젤의 알칼리 흡착결과를 나타내었다. 표의 결과로부터 알 수 있듯이 C-A-S-H는 알칼리흡착에 있어서 C-S-H보다 월등히 우수한 경향을 나타내고 있다. R_d 값으로 비교해 볼 때 낮은 Ca/Si에서 약 10배 이상의 증가효과가 있음을 알 수 있다. Ca/Si 변화에 따른 흡착효과는 C-S-H의 경우와 유사하여 Ca/Si 1.5~1.2 범위에서는 R_d 값의 증가폭이 완만하지만 Ca/Si 1.2~0.85 범위에서는 그 증가폭이 급격히 상승하였다. 또한 C-A-S-H의 제조기간(2개월, 12개월)에 따른 흡착량 변화도 큰 차이를 보이고 있는데 12개월이 경과된 C-A-S-H에서의 알칼리 흡착이 더욱 우수함을 알 수 있다. 즉 C-A-S-H의 조성적 균질도에 따라 알칼리 흡착상태가 매우 다름을 알 수 있다. 알칼리와 C-A-S-H 시스템에서 흡착평형에 도달되는 시간은 C-S-H의 경우와 마찬가지로 2~3일 이내에 이루어졌으며 이 반응은 12개월까지 연장하여도 R_d 값의 두드러진 변화는 관찰되지 않았다.

그림 1에 C-S-H와 C-A-S-H의 고상/액상간 알칼리분포관계(x, y축 값의 기울기 = R_d)를 나타내었다. 각각의 경우에 있어서 C-S-H의 값은 실선으로 C-A-S-H 값은 점선으로 나타내었다.

수평으로 그어진 점선의 의미는 Si 격자내에 치환고용된 Al 이온당 한개의 알칼리이온이 흡착되는 것으로 가정했을 때 이론적 전체흡착량을 표시한 눈금이다. 즉 $(Na, K) + Al^{3+} = Si^{4+}$ 의 전기화학적 균형을 전제로 한 가정이다. 그림 1에서 시사하는 바는 여러가지가 있다. K 이온흡착의 경우

Table 3. Effect of ageing time of C-A-S-H gels on alkali binding and comparison of R_d values

(1) Na_2O

Ca/Si	Initial Na (mM/l)	R_d (ml/g)		
		C-S-H*	2Months	12Months
0.85	15	4.82	24.1	62.1
	50	5.70	22.3	44.8
	100	3.82	11.2	33.9
	300	3.76	5.11	12.9
1.2	15	1.94	2.00	6.39
	50	2.26	2.21	4.85
	100	2.08	2.56	4.77
	300	1.64	1.72	3.21
1.5	15	0.74	1.75	2.56
	50	0.73	0.92	1.98
	100	0.60	0.80	1.35
	300	0.70	0.97	1.30

(2) K_2O

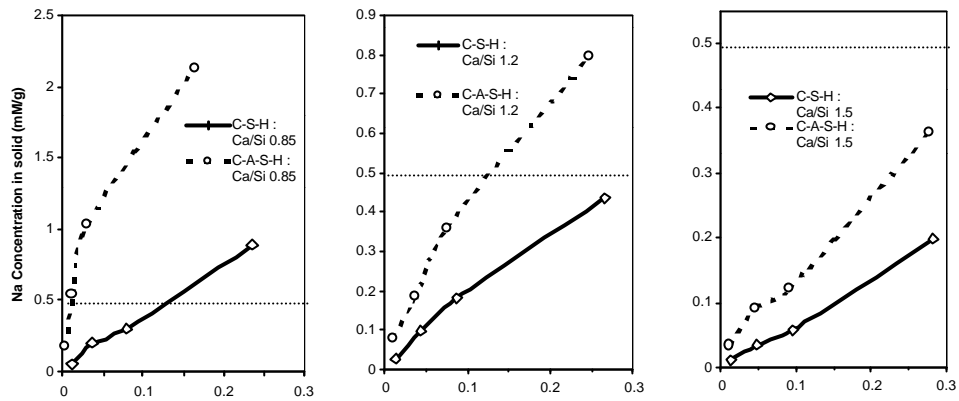
Ca/Si	Initial Na (mM/l)	R_d (ml/g)		
		C-S-H*	2Months	12Months
0.85	15	5.32	39.3	54.1
	50	4.16	33.2	47.4
	100	4.33	22.5	38.1
	300	3.47	9.39	10.8
1.2	15	1.43	2.03	5.69
	50	1.55	2.14	4.88
	100	1.89	2.51	3.28
	300	1.53	2.27	3.16
1.5	15	1.20	1.41	1.80
	50	0.99	0.96	1.44
	100	1.09	0.98	2.44
	300	0.71	1.34	1.76

* C-S-H: C-S-H phase which was cured for 24 months at 20°C.

2months: $Al(OH)_3$ was added to 12 months aged C-S-H and reacted for 2 months at 20°C

12months: $Al(OH)_3$ was added to 12 months aged C-S-H and reacted for 12 months at 20°C

(a) Na₂O



(b) K₂O

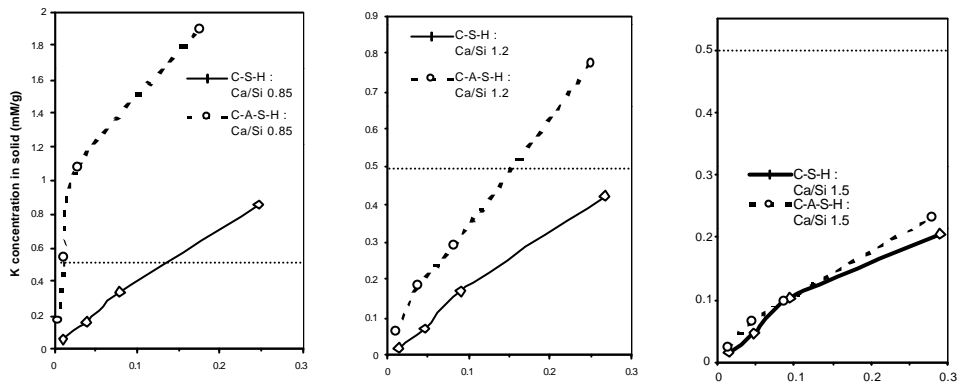


Figure 1. Comparison of alkali binding between C-S-H and C-A-S-H gels. Solid lines and dashed lines indicates C-S-H and C-A-S-H gel, respectively. (Horizontal dashed line : Al concentration in C-A-S-H under the assumption of 1Na,K = 1Al)

Ca/Si 1.5에서 Al이온의 첨가에 관계없이 C-S-H 및 C-A-S-H의 흡착량은 비슷한 경향을 나타내고 있으며 이론흡착량(수평점선)보다 매우 낮은 값을 보이고 있다. 같은 조건에서 Na의 경우는 C-A-S-H에 의한 흡착량이 C-S-H 보다 상당히 증가하고 있으며 이는 그래프의 기울기로서 판정할 수 있다. Ca/Si 1.2와 0.85의 경우를 고려할 때 두드러지는 경향은 1) Al에 의해서 C-A-S-H젤의 알칼리흡착이 급격하게 증가되는 것 2) C-A-S-H젤의 경우 그래프 시작점의 기울기가 매우 급하지만 대체적으로 기울기의 변화가 이론흡착량(수평점선) 부근에서 변곡이 된다는 점이며 그 이후의 기울기 양상은 다소 차이가 있더라도 C-S-H의 그것과 유사하다.

4. 고찰 (Discussion)

4.1 알칼리 흡착 메커니즘

연구결과에서 나타난 C-(A)-S-H에 의한 알칼리흡착 결과는 C-S-H의 구조적 모델특성을 배경으로 설명되는 것이 바람직하다. 그림 2는 실리케이트의 사슬구조를 나타낸 것이다. 그림에서 보

듯이 실리케이트 사슬은 두가지의 Si 사면체가 이층구조로 된 모양을 보이고 있으며 아래쪽에 위치한 사면체는 'paired tetrahedron' 위쪽에 위치한 사면체는 'bridging tetrahedron'이라 명명하고 있다. 그리고 하단부의 산소위치에는 Ca이온이 결합하여 CaO₂ 층을 형성하고 있는데 이는 1.4 Å Tobermorite와 Jennite 형태의 C-S-H 전형적 구조모델로서 설명되고 있다. 우리의 관심은 'bridging tetrahedron'에 있으며 수소원자 개입에 의해 형성된 Si-OH(silanol group) 사슬의 존재이다. C-(A)-S-H의 Ca/Si에 따라 silanol group의 밀도는 변하며 일반적으로 Ca/Si가 감소할수록 silanol group은 증가한다. 본 연구의 C-S-H에 의한 알칼리흡착은 바로 이 silanol group에 알칼리 이온이 흡착되는 것으로 설명될 수 있으며 낮은 Ca/Si의 C-(A)-S-H에서 알칼리 흡착량이 증가되는 이유가 바로 이 silanol group의 밀도차에 기인한다고 볼 수 있다.

또 하나의 알칼리흡착에 대한 메카니즘은 바로 Al 이온 첨가에 의한 C-A-S-H 구조의 산성도(acidity) 증가이다. Al 또는 Fe 이온 등이 Si 격자위치에 치환고용되는 의미는 산-염기 이론을 적용하면 그 설명이 가능해질 수 있다. 보통 산(acids)은 electron donor로서, 염기(base)는 electron acceptor로서 이해되는데 본 연구에서는 알칼리는 염으로서, silanol은 산으로 분류될 수 있다. Silanol group의 평균산도(mean acidity)는 silanol의 silicone에 대한 화학적 결합환경에 의해서 좌우된다. 본 연구에서 첨가된 Al은 Si 사면체 구조속으로 고용됨으로서 산도(acidity)를 증가시키는 역할을 하여 다음 식에 의한 화학양론적 균형을 이룬다.

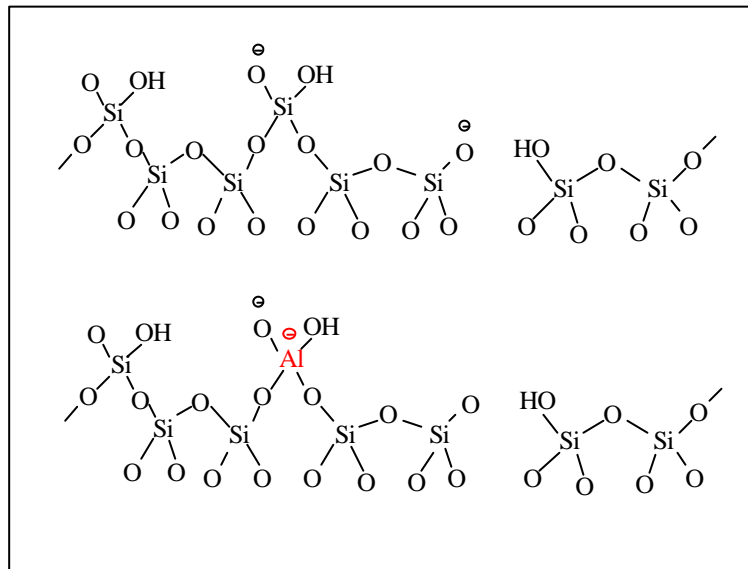
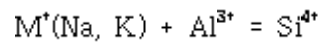


Figure 2. Schematic representation of a pentameric silicate chain
Upperpart : based on dreierkette model
Lower part : with Al³⁺ substituted for Si⁴⁺ in the bridging tetrahedron

이 메카니즘은 전하보상메카니즘(valence compensation mechanism)으로 이해될 수 있다. 그림 1에서 C-A-S-H의 초기그래프 기울기가 급격한 이유는 바로 Al 고용에 의한 전하보상차원에서 고용 Al : 흡착 알칼리 = 1:1의 직선관계를 설명해주는 것으로 이해되며 그 이후에 기울기가 완만해지면서 C-S-H의 경우와 유사경향(물론 전체 흡착량은 증가하지만)을 나타내는 이유는 이 단계의 흡착메카니즘은 silanol group에 의한 흡착으로 설명될 수 있기 때문이다. 따라서 Al 등의 이

온고용이 없는 C-S-H는 silanol binding으로, Al 등이 치환된 C-A-S-H는 silanol binding과 valence compensation의 두가지 메카니즘으로 흡착이 진행됨을 설명할 수 있다. Al고용에 의한 효과를 설명함에 있어 이의 정확한 정량적 해석은 결정화학(crystal chemistry)측면에서 가능하고 결정화합물에서 이와 관련된 예가 많이 있다. 본 연구에서 사용한 C-(A)-S-H젤은 그 본질이 비정질에 가깝기 때문에 완전히 정량적인 설명은 불가능하다. 즉, 본 연구에서는 silanol group의 밀도나 Al고용에 의해서 야기되는 산도(acidity)를 계산할 수 없으므로 준정량(semi-quantitative)적인 해석에 머물고 있다. 앞으로 이 문제는 C-(A)-S-H의 구조적 해석이 얼마나 진전을 이루느냐에 따라 그 여부가 달려있을 것이다.

4.2.2 Pore solution과 콘크리트 내구성과의 상관관계

실 콘크리트에서 pore solution의 알칼리농도는 약 0.1~1.0M 수준을 보이고 있으며 이 수치는 보통포틀랜드시멘트의 수화물인 C-S-H내로 알칼리에 의한 포화가 잘 이루어지고 있지 않음을 나타낸다. 그것은 미리 고찰한 바와 같이 1) C-S-H의 높은 Ca/Si 2) 낮은 R_a 등의 이유이다. 그러나 슬래그, 플라이애쉬, 실리카폼 등 혼합재가 들어간 콘크리트의 경우는 pore solution의 양상이 매우 다르게 나타남을 알 수 있다. 표 4에 각 콘크리트의 재료에서 오는 알칼리가 전부 용해되어 pore solution에 존재한다는 이론적 가정(100% Na, K)과 실제 pore solution 용해되어 있는 알칼리농도 측정치로부터 알칼리분포상태를 나타내었다. 혼합재가 사용된 경우에는 pore solution에 존재하는 알칼리의 분포가 보통포틀랜드시멘트의 그것 보다 낮음을 알 수 있는데 이는 혼합재에서 제공되는 Al, Fe 등의 이온이 본 연구결과에서 밝혀진 역할을 수행함으로써 고상내로 알칼리 흡착을 용이하게 된 결과로 해석된다. 또한 콘크리트 제조시 혼합재가 사용되는 경우 통상적으로 40~50%의 첨가로서 생성되는 C-S-H의 Ca/Si를 충분히 낮출 수는 없지만 콘크리트의 본질적인 화학적 불균질성으로 인하여 국부적으로 다수 존재하는 매우 낮은 Ca/Si의 C-S-H 생성영역에서 집중적으로 알칼리이온을 흡착하는 이유로 사료된다.

본 연구결과의 의미는 이제껏 연구되고 논의되었던 수많은 알칼리 관련 논문의 시각에서 보다는 보다 구체적이고 정량적으로 알칼리의 분포상태를 해석하는데 그 의의가 있다. 본 연구결과로부터 다음의 관점을 연결시킬 수 있다면 보다 유익한 결과가 되리라 생각한다. 그것은 알칼리골재반응에 대한 시각이다. 실콘크리트의 pore solution을 분석하게 된 동기는 마치 혈액검사와도 같이 콘크리트중의 액상상태를 화학적으로 파악하여 콘크리트의 상태를 파악하는데 그 목적이 있으며 다행스럽게도 이러한 해석결과로부터 알칼리골재반응 및 염소이온 농도로부터 철근부식의 개시에 필요한 최소한의 이온농도를 추정해낼 수 있었다. 알칼리골재반응에서 우리가 생각해야 할 부분이 있다면 첫째는 국내 골재자원의 고갈이다. 국내에서 사용중인 골재에서는 반응성 골재가 거의 발견되지 않는 관계로 이제껏 알칼리골재반응에 대한 염려가 없었던 것이 사실이다. 그러나 부존 골재가 점점 고갈되어 가고 있고 이에 따른 골재의 수급조절이 점점 어려워지면서 대체 및 재생 골재, 새로운 석산의 개발 등이 검토되고 있다. 이는 앞으로 사용되어지는 골재로부터 알칼리골재반응의 잠재적 위험에 노출될 가능성을 내포하고 있다는 의미이기도 하다. 따라서 이에 대한 관심과 더불어 관련 연구의 박차가 필요한 시점이다.

둘째, 화학적으로 알칼리골재반응과 포졸란 반응은 매우 유사한 점이 있다. 포졸란반응은 $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 의 화학반응관계이고 알칼리골재반응은 $\text{Na(K)-CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 와의 화학반응 관계이다. 양자의 차이는 생성젤의 팽창성여부로서 달라지지만 기본적인 차이는 포졸란 반응의 경우는 Ca^{2+} 이온의 농도가 높고 알칼리골재반응의 경우는 반응에 관계하는 Ca^{2+} 이온의 농도가 매우 낮다는데 있다. 알칼리골재 반응이 일어나는 경우 반응이 진행되어 팽창성 젤이 생성되면 pore solution의 알칼리 농도가 급격하게 줄어 들게 된다. 이 상황은 마치 콘크리트에 혼합재를 다량으로 사용하여 수화물에 알칼리를 흡착케함으로써 pore solution의 농도가 줄어드는 경우와 혼동될 수 있다. 분명한 것은 슬래그나 플라이애쉬의 경우에는 특별한 위험이 없지만 실리카폼이 경우에는 생각해 볼 여지가 많이 남아 있다. 표 4에서 보인 결과와 같이 실리카폼의 경우 알칼리흡착효과

는 매우 뛰어나며 그 이유는 성분특성상 silanol group의 밀도가 다른 재료에 비해서 매우 높기 때문이다. 문제는 silanol group과 알칼리와의 반응은 알칼리골재반응의 반응메카니즘과 그 기본이 같다는 것이다. 다만 실리카폼 사용시에 팽창성질에 의한 내구성열화 등 특별한 문제가 야기되지 않았던 이유는 실리카폼 자체의 분말도가 매우 미세하여 이런 미세입자에 의한 팽창성 젤의 형성이 콘크리트 내구성에 미치는 영향으로서 연결되지 않았기 때문이다. 최근 건설현장에서 사용되는

Table 4. Alkali partition from mass balance calculations

Cement System	Concentration all soluble (moles/litre)		Concentration in pore fluids (moles/litre)	
	Na ⁺	K ⁺	Na ⁺	K ⁺
OPC(1)	0,181	0,294	0,054(30*)	0,209(71)
OPC(2)	0,624	0,783	0,240(39)	0,580(74)
OPC(4)	0,356	0,873	0,139(39)	0,359(41)
OPC(5)	0,258	0,664	0,113(44)	0,169(25)
OPC(5)	0,312	0,375	0,130(42)	0,113(30)
OPC(7)	0,163	0,494	0,070(43)	0,388(79)
OPC(7)	0,339	0,775	0,187(55)	0,387(50)
PFA(1)	0,195	0,376	0,045(23)	0,154(41)
PFA(3)	0,920	1,762	0,168(18)	0,278(16)
PFA(3)	1,117	2,154	0,133(12)	0,254(12)
PFA(8)	0,407	1,192	0,070(17)	0,192(16)
BFS(5)	0,258	0,481	0,078(30)	0,090(19)
BFS(5)	0,253	0,563	0,080(32)	0,104(18)
BFS(8)	0,814	0,936	0,139(17)	0,154(16)
SF(1)	0,193	0,307	0,021(11)	0,050(16)
SF(4)	0,339	0,738	0,030(9)	0,064(9)
SF(6)	0,536	0,864	0,100(19)	0,120(14)
SF(8)	0,271	0,776	0,010(4)	0,020(3)

(1) F. P Glasser : W/C=0,6, 14month

(3) S. Diamond, W/C=0,4, 174days

(5) M. Silsbee, W/C=0,5, 6months

(7) S. Diamond W/C=0,5, 12months

(8) K. Anderson, W/C=0,5, 10months

* percent value of alkalis in pore fluids

(2) S. Diamond, W/C=0,5, 585days

(4) J. A Larbi, W/C=0,4, 25hrs

(6) F. P Glasser, W/C=0,5, 6 Months

실리카폼은 대부분이 응집형태로 국내에 공급되고 있다. 이러한 응집상태의 실리카폼은 다시 이차적으로 풀어주는 과정이 필요한데 이 과정에서 크기 0.1~1mm 의 입자분포가 일정 부분 존재하고 있으며 이들이 반응성 골재와 같은 역할을 하여 알칼리골재반응을 일으킬 위험을 내포하고 있다. 이러한 현상은 실험적으로 관찰한 연구결과⁽¹⁴⁻¹⁵⁾로부터 그 가능성을 확인한 바 있다. 특히 현장에서 고강도 콘크리트를 제작할 때 투입되는 실리카폼은 특별히 그 입자분포에 대한 관리가 중

요하며 유기혼화제 및 시멘트로부터 오는 알칼리와 덩어리상태로 남아 있는 실리카폼 입자사이의 반응관계를 유의할 필요가 있다. 특히 이 경우에 일어나는 반응은 실리카폼과 시멘트 구성광물 사이의 반응으로 생성되는 C-S-H의 생성단계 이전에 일어나며 기존의 알칼리골재반응의 경우처럼 수년이라는 기간을 두고 발생하는 것이 아님에 주목할 필요가 있다. 본 연구의 다음 관점은 Sorption-desorption 관계를 해석하는 것이다. 즉 콘크리트가 수분분위기(완전 wet 상태)에 있을 때 고상(solid phase)에 흡착된 알칼리가 pore solution으로 재용해되어 들어가는 거동을 정량적으로 해석코자 한다.

5. 결론 (Conclusions)

본 연구결과 다음의 결론을 도출할 수 있다. 알칼리는 이론적으로 수화 이후에 액상(pore-solution)으로 거의 용해되지만 수화물의 존재에 의해서 이의 표면에 흡착하게 된다. 흡착이 일어나는 메카니즘은 두가지로 설명될 수 있다. 첫째는 silanol-group(Si-OH) 위치로의 흡착이며 이 경우는 주로 C-S-H의 흡착메카니즘을 설명해준다. Al이 Si격자내로 치환되어 C-A-S-H를 생성할 경우 알칼리 흡착량은 비약적으로 증가하게 되며 이때는 silanol-group 으로의 흡착과 더불어 화학양론적으로 전하균형을 맞추기 위한 valence compensation mechanism이 추가된다. 어떤 경우라도 알칼리 흡착은 Ca/Si에 따른 영향을 민감하게 받았으며 Ca/Si가 감소할수록 알칼리 흡착량은 증가되었다. 실콘크리트에서 혼합재가 사용된 경우 pore solution의 알칼리 농도가 줄어드는 이유는 본 연구에서 설명된 이론적 근거에 의한 것이며 혼합재로부터 제공되는 Al 및 Fe가 Si 격자내로 치환되어 알칼리 흡착성능을 개선시킨 결과이다. 혼합재의 첨가로 알칼리 골재반응 및 Cl⁻ 침투에 의한 철근부식 위험성은 현저히 감소되는 것은 사실이지만 포졸란 반응을 일으키는 물질, 특히 실리카폼의 경우는 조대입자(coarse particle)에 의한 반응성골재로의 역할여부에 세심한 주의가 필요하다.

6. 참고문헌(References)

1. F.P. Glasser, K. Luke and M.J. Angus, Modification of Cement Pore Fluid Compositions by Pozzolanic Additives, *Cem. Concr. Res.* 18 (1988), pp. 165-178.
2. K. Andersson, B. Allard, M. Bengtsson and B. Magnusson, Chemical Composition of Cement Pore Solutions, *Cem. Concr. Res.* 19 (1989), pp. 327-332.
3. H.F.W. Taylor, A Method for Predicting Alkali Ion Concentrations in Cement Pore Solutions, *Adv. Cem. Res.* 11 (1987), pp. 5-16
4. H. Stade, On the Reaction of C-S-H(Di, poly) with Alkali Hydroxides, *Cem. Concr. Res.* 19 (1989), pp. 802-810.
5. F.P. Glasser and J. Marr, The Alkali Binding Potential of OPC and Blended Cement, *Il Cemento* 2 (1985), pp. 85-94.
6. H. Stade and D. Muller, On the coordination of Al in Il-Crystallised C-S-H Phases Formed by Hydration of Tricalcium Silicate and by Precipitation Reactions at Ambient Temperatures, *Cem. Concr. Res.*, 17, 553-561 (1987)

7. E.E. Lachowski, K. Mohan and H.F.W., Taylor, Analytical Electron Microscopy of Cement Pastes: II, Pastes of Portland Cements and Clinkers, *J. Am. Ceram. Soc.*, 63, 447-452(1980)
8. I.G. Richardson and G.W. Groves, Models for the Composition and Structure of Calcium Silicate Hydrate(C-S-H) Gel in Hardened Tricalcium Silicate Pastes, *Cem. Concr. Res.*, 22, 1001-1010 (1992)
9. D.L. Kantro, S. Brunauer and C.H. Weise, Deveolpment of Surface in the Hydration of Calcium Silicates. II, Extension and Investigations to Earlier and Later Stage of Hydration, *J. Phys. Che.*,66, 1804 (1962)
10. D. Viehland, J.F. Li, L.J. Yuan, and Z. Xu, Mesostructure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Gels in Portland Cement Paste : Short-Range Ordering, Nanocrystallinity and Local Compositional order, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 1731-1744 (1996)
11. S. Kwan, J. La Rosa-Thompson and M.W. Grutzeck, Structures and Phase Relations of Aluminium-Substituted Calcium Silicate Hydrate, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (1996), pp. 967-971.
12. S. Komarneni, R. Roy, D.M. Roy, C.A. Fyfe, G.J. Kennedy, A.A. Bothner-By, J. Dadok and A.S. Chesnick, ^{27}Al and ^{29}Si Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Al-Substituted Tobermorites, *J. Mater. Sci.* 20 (1985), pp. 4209-4214.
13. M. Tsuji, S. Komarneni and P. Malla, Substituted Tobermorites: ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR, Cation Exchanges, and Water Sorption Studies, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (1991), pp. 274-279.
14. Pettersson, K., Effects of Silica Fume on Alkali-Silica Expansion in Mortar Specimens, *Cem. Concr. Res.*, 22(1) (1992) 15-22.
15. Shayan, A., Quick, G. W. & Lancucki, C. J., Reactions of Silica Fume and Alkali in Steam-Cured Concrete, Proceedings of the 16th International Conference on Cement Microscopy, ICMA, Duncanville, TX, 1994, pp. 399-410.