

플라이 애쉬 첨가 시멘트 페이스트의 염화물 고정화율

Chloride Binding Capacity of Fly Ash Cement Pastes.

○ 임순지* 소형석** 소승영*** 박홍신**** 소양섭****

Lim, Soon Ji Soh, Hyoung-Seok Soh, Seung-Young Park, Hong-Shin Soh, Yang-Seob

ABSTRACT

Chloride ion is considered one of the most common culprits in the corrosion of steel in concrete. It breaks down the passive film and allows the steel to corrode actively at a high rate. The main objective of this study is to determine the critical chloride ion concentrations in the pore solutions and chloride binding effect of cement pastes made with and without fly ash. Cement pastes with water-ratio of 0.5, allowed to hydrate in sealed containers for 28 days and to express pore solution. The expressed pore fluids were analyzed for chloride and hydroxyl ion concentrations. It was found that the replaced cement with fly ash have little effect on Chloride binding capacity ratio.

1. 서론

최근 염해에 의한 콘크리트 구조물의 조기 성능저하가 큰 사회적 관심사가 되고 있다. 고농도의 염소이온에 의해 보강철근의 부동태막이 파괴되어 강재의 부식이 활발하게 이루어짐으로써 발생하는 염해는 콘크리트 내의 보강철근을 부식시키는 여러요인 중의 하나로 여겨지고 있다. 국내의 경우 200만호 주택건설에 따른 신도시 건설과 대규모 건설사업의 증가로 골재 수요량이 급증하고 있으나 천연골재, 특히 잔골재의 고갈로 해사 사용량이 큰폭으로 증가하면서 철근 콘크리트 구조물의 성능저하를 일으키는 주된 원인이 될 것으로 예상되고 있다. 콘크리트 배합

시 완전히 제염되지 않은 해사 등에 의해 콘크리트 중에 유입된 염화물 이온은 시멘트 수화물과 화학적으로 결합되어 고정화 되거나 세공용액(Pore solution)에 이온상태로 존재하는 것으로 분류할 수 있으며 이중 세공용액에 존재하는 유리 염화물 이온이 철근부식에 직접적인 영향을 미치게 된다.

그러므로 염화물 이온에 의한 콘크리트 중의 보강철근 부식기구 및 부식억제를 연구하기 위해서는 콘크리트 세공용액에 대한 분석과 시멘트 경화체에 고정화 되는 염화물량을 증가시킬 방안에 대한 연구가 병행되어야 한다.

본 연구는 시멘트 경화체 중의 Cl^- 고정화율 향상과 철근부식억제 효과를 증대하기 위한 연구의 일환으로 플라이 애쉬를 혼입하였을 경우의 시멘트 페이스트내 Cl^- 의 고정화 효과를 세공용액 분석방법과 프리델씨염 생성량 측정 등으로

* 전북대 건축공학과 석사과정

** 전북대 건축공학과 박사과정

*** 전북대 건축공학과 강사, 공박

**** 정희원, 전북대 건축공학과 교수, 공박

조사하여 염화물에 의한 보강철근부식예방 및 억제제를 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

2. 실험

2.1 실험개요

본 실험은 시멘트 경화체 내에서 Cl^- 고정화율 향상과 철근부식 억제효과에 대한 플라이 애쉬의 효과를 규명하기 위해 치환율을 달리한 시멘트 페이스트의 세공용액을 추출하여 Cl^- , OH^- 의 농도를 측정하고 프리벨씨염의 생성량을 확인하기 위해 X선회절분석을 실시한 것이다.

2.2 사용재료

2.2.1 시멘트

시멘트는 국내 S사의 포틀랜드 시멘트로 XRF(Pw-1480, Philips, Netherland) 분석으로 산화물의 조성비를 측정하였으며 그 결과는 표 1과 같다.

표 1. 시멘트의 화학적 특성

화 학 성분	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
(%)	20.57	5.48	3.18	63.03	3.41	2.23
화 학 성분	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Ig.loss
(%)	0.80	0.09	0.37	0.22	0.22	1.24

2.2.2 플라이 애쉬

플라이 애쉬(FA)는 국내 H사(충남 보령)산이며 XRF로 분석한 화학적 특성은 표 2와 같다.

표 2. 플라이 애쉬의 화학적 특성

화 학 성분	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
(%)	53.08	25.25	12.84	2.61	1.37	0.06
화 학 성분	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Ig.loss
(%)	1.27	0.22	1.70	0.14	0.51	2.10

2.2.3 혼합수

혼합수는 세공용액의 이온농도에 영향을 미치지 않기 위해 이온교환수를 사용하였다.

2.2.4 염화물

염화물은 NaCl 특급시약을 사용하였으며 혼합수에 미리 용해시켜 사용하였다.

2.3 배합

각 공시체의 배합은 표 3과 같이 시멘트 중량에 대한 플라이 애쉬의 치환율을 0, 10, 20, 30%로 하고, 그 각각에 대해 NaCl을 결합재 중량의 0.5, 1.0, 2.0% (Cl^- 으로 환산하였을 경우 결합재 중량의 0.3, 0.6, 1.2%)혼입하였으며, 물결합재비는 50%로 하였다.

표 3. 배합표

종류	치환율 (%)	시멘트 (g)	혼화재 (g)	혼합수 (g)	NaCl 혼입량/결합재 (%)	Cl^- 혼입량/결합재 (%)	혼합수 Cl^- 농도 (mM/L)
플레인	0	900	0	450	0.5	0.3	169
					1.0	0.6	338
					2.0	1.2	677
플라이 애쉬	10	810	90	450	0.5	0.3	169
					1.0	0.6	338
					2.0	1.2	677
	20	720	180		0.5	0.3	169
					1.0	0.6	338
					2.0	1.2	677
30	630	270	0.5	0.3	169		
			1.0	0.6	338		
			2.0	1.2	677		

2.4 공시체 제작 및 양생

공시체는 $\phi 51 \times 100$ mm의 PVC 파이프를 이용하여 밀봉 제작하였으며 $20 \pm 2^\circ C$ 로 28일간 밀봉 양생한 후 세공용액을 추출하였다.

2.5 세공용액의 추출과 분석

고압용기에 의한 세공용액 추출방법은 시멘트 경화체내 세공용액 중의 염화물 이온 거동을 직접 확인하기 위해 Longuet등³⁾에 의해 최초로 제안되어 Diamond등⁴⁾과 Page등⁵⁾에 의해 개량된 방법으로 세공용액의 화학조성변화 분석을 통해 콘크리트 성능저하기구 메카니즘을 규명하기 위한 유력한 수단인 것으로 평가되고 있다.⁶⁾ 본 실험에서의 세공용액 추출은 Barneyback and Diamond⁷⁾, Tritthart⁸⁾에 의해 발표된 고압용기와 유사하게 제작한 용기를 사용하였다.^{9,10)} 각 공시체의 세공용액은 100 ton UTM을 사용하여 250kg/cm²/min의 압력을 가해 약 1,500~2000kg/cm²(30~40ton)에서 1.2-6ml 추출하였다. 세공용액은 추출시 고압용기 베이스의 세공용액 드레인에 장착된 플라스틱 주사기로 바로 채취되게 하여 OH⁻에 대한 탄산가스의 영향이 미치지 않도록 하였으며, 추출 후 24시간 이내에 분석을 실시하였다. 세공용액의 OH⁻농도는 페놀프탈레인을 지시약으로 염산으로 적정하여 측정하였으며, Cl⁻농도는 액체 크로마토그래프(liquid chromatograph, Milupore Waters 6000A U.S.A, Detector : waters 431 conductivity detector)를 사용하여 측정하였다.

2.6 X선 회절분석

시멘트 경화체 중의 프리델씨염의 생성과 그 양을 비교하기 위해 내부표준법에 의한 분말 X선회절분석을 실시하였다. (사용기기 : Rigaku, Max/III-A형, Japan, 측정조건 CuK α : 30kv, 20mA, scan speed : 4°/min, 2 θ : 5-40°) D-space 7.9 Å의 피크로 프리델씨염의 생성을 확인하였으며 프리델씨염의 생성량을 비교하기 위해 산화아연(ZnO)을 시멘트 페이스트 분말 중량의 10% 혼입하여 산화아연 피크강도에 대한 프리델씨염의 피크강도비를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

플라이 애쉬로 치환한 시멘트 페이스트 세공용액의 Cl⁻, OH⁻농도는 표 4 및 그림 1, 2와 같다.

표 4. 세공용액의 Cl⁻, OH⁻농도

	치환률 (%)	NaCl 혼입량/결합재 (%)	Cl ⁻ 혼입량		세공용액 화학성분			혼합수에 대한 세공용액 Cl ⁻ 농도 (%)
			혼입량/결합재 (%)	혼합수농도 mM/L	Cl ⁻ mM/L	OH ⁻ mM/L	Cl ⁻ /OH ⁻	
Plain	0	0.5	0.3	169	59.5	605	0.098	35.21
		1.0	0.6	338	98.7	680	0.145	29.21
		2.0	1.2	677	544	685	0.795	80.35
FA 10	10	0.5	0.3	169	94.8	550	0.172	56.09
		1.0	0.6	338	120.8	650	0.186	35.74
		2.0	1.2	677	331.2	670	0.494	48.92
FA 20	20	0.5	0.3	169	74.4	500	0.149	44.02
		1.0	0.6	338	101.1	540	0.187	29.90
		2.0	1.2	677	317.8	600	0.530	46.94
FA 30	30	0.5	0.3	169	38.9	350	0.111	23.02
		1.0	0.6	338	112.4	390	0.288	33.25
		2.0	1.2	677	339	420	0.807	50.08

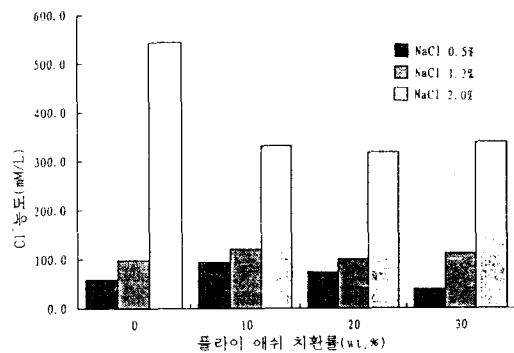


그림 1. 세공용액의 Cl⁻ 농도

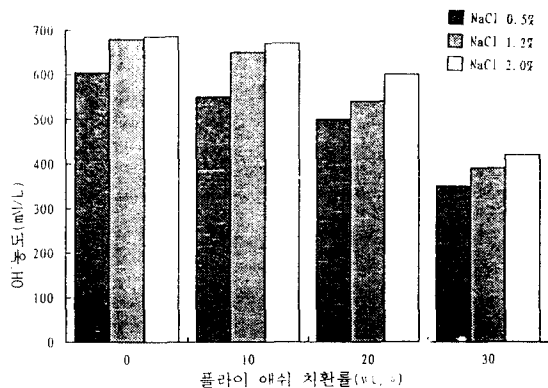


그림 2. 세공용액의 OH⁻ 농도

3.1 세공용액의 Cl⁻ 농도

표 4 및 그림 1과 같이 플라이 애쉬로 치환한 경우 세공용액의 Cl⁻ 농도는 NaCl 혼입률 0.5, 1.0%일 경우 플레인 공시체와 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 즉 NaCl 혼입률이 1.0%인 경우 플라이 애쉬 치환률 0, 10, 20, 30%일 때 세공용액 중의 Cl⁻ 농도는 각각 98.7, 120.8, 101.1, 112.4 mM/L로 큰 차이가 없었다. 그러나 NaCl 혼입률 2.0%일 때의 세공용액 Cl⁻ 농도는 플라이 애쉬로 치환한 경우가 치환하지 않은 경우에 비해 크게 낮아졌다. 따라서 NaCl 혼입률이 낮을 경우 플라이 애쉬 치환에 의한 세공용액 Cl⁻ 농도 저하 효과는 기대할 수 없음을 알 수 있다.

3.2 세공용액의 OH⁻ 농도

표 4 및 그림 2와 같이 전반적인 세공용액의 OH⁻ 농도는 플라이 애쉬 치환률이 증가할 수록 약간 낮아졌으나 플라이 애쉬 치환률이 일정할 경우 NaCl 혼입률이 증가하면 OH⁻ 농도도 높아졌다. 즉 NaCl 혼입률이 1.0%인 경우 세공용액 중의 OH⁻ 농도는 플라이 애쉬 첨가량이 0, 10, 20, 30%로 증가함에 따라 680, 650, 540, 390 mM/L로 감소하였으나 플라이 애쉬 치환률이 20%인 경우 NaCl 혼입률이 0.5, 1.0, 2.0%로 증가함에 따라 500, 540, 600 mM/L로 증가하였다.

3.3 세공용액의 Cl⁻/OH⁻

강재의 부동태막이 파괴되어 발생하는 부식은 세공용액 중의 Cl⁻ 농도 뿐만 아니라 OH⁻ 농도에 의한 Cl⁻/OH⁻와 밀접한 관계가 있다. Housmann¹¹⁾은 세공용액의 Cl⁻/OH⁻가 0.6을 초과할 때 부동태막의 파괴에 의한 강재부식이 발생한다고 보고하였고 Gouda¹²⁾는 실제 세공용액의 pH인 12.6이상에서의 강재 부동태막 파괴 Cl⁻/OH⁻ 임계치가 0.3에 근접한다고 보고하였다.

플라이 애쉬 치환시 시멘트 경화체 세공용액 중의 Cl⁻/OH⁻는 표 4 및 그림 3과 같다. 그림 3과 같이 NaCl 혼입률이 0.5, 1.0%인 경우 세공용액 중의 Cl⁻/OH⁻는 플라이 애쉬를 첨가하였을 때가 첨가하지 않았을 때보다 약간 높음을 알 수 있다. 이는 전항에서 고찰한 바와 같이 플라이 애쉬 첨가가 세공용액 중의 Cl⁻ 농도 저하에는 큰 영향을 주지 못하는데 반해 OH⁻ 농도를 감소

시킨 결과이다. 이 경우 세공용액 중의 Cl⁻/OH⁻는 강재부식 임계치인 0.3을 초과하지는 않았으나 염화물이 해사 등을 통해 배합시 콘크리트에 유입될 경우 플라이 애쉬 치환에 의한 콘크리트 내 철근부식억제는 효과적이지 못함을 나타내고 있다.

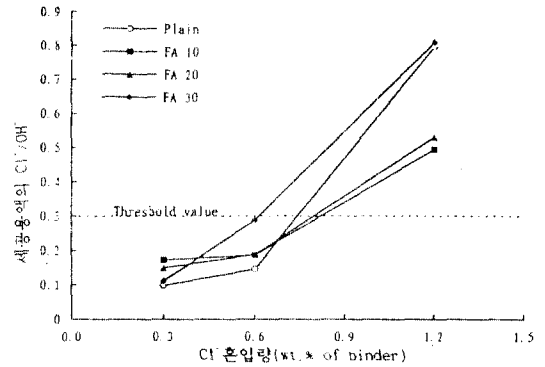


그림 3. 세공용액의 Cl⁻/OH⁻

3.4 X선 회절에 의한 프리델씨염의 동정

X선회절은 플라이 애쉬 치환률이 각기 다른 시멘트 페이스트 공시체 중 염화물 혼입률 1%에 대해 실시하였으며 그 결과는 표 5 및 그림 4와 같다. 표 및 그림에서와 같이 플라이 애쉬 치환에 따른 프리델씨염 생성량은 치환하지 않을 경우와 거의 같음을 알 수 있다. 즉 플라이 애쉬 치환시 프리델씨염의 생성에 의한 Cl⁻ 고정화량 증대 효과는 없음을 알 수 있다.

표 5. 산화아연 피크강도에 대한 프리델씨염의 피크강도비

	치환률 (%)	프리델씨염의 피크강도 d = 7.9Å	산화아연 피크강도 d = 2.474Å	피크강도비 7.9Å/2.474Å
플레인	0	53	257	0.21
FA 10	10	49	235	0.21
FA 20	20	47	233	0.20
FA 30	30	44	220	0.20

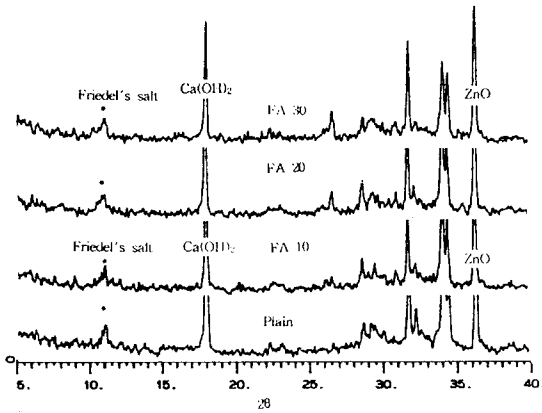


그림 4. X-ray 회절강도

4. 결 론

1. 플라이 애쉬 첨가시의 세공용액의 Cl^- 농도는 NaCl 혼입률이 적을 경우 플라이 애쉬 치환률에 따른 차가 크지 않았으나, OH^- 농도는 플라이 애쉬 치환율이 증가할 수록 약간 낮아졌다.

2. 세공용액의 Cl^-/OH^- 는 NaCl 혼입률 0.5, 1.0%의 경우 플라이 애쉬로 치환하였을 경우 강재부식 임계인 0.3을 초과하지 않았으나 치환하지 않았을 때보다는 약간 높아졌다. 따라서 염화물이 해사 등에 의해 배합시 콘크리트에 유입될 경우 플라이 애쉬 치환에 의한 철근부동태막 보호와 부식 억제 증진 효과는 없는 것으로 나타났다.

3. 플라이 애쉬 치환시 시멘트 경화체 내 프리델씨염의 생성량은 치환율에 관계없이 치환하지 않았을 때와 거의 같았다. 플라이 애쉬로 치환한 시멘트 경화체내에서 프리델씨염에 의한 Cl^- 고정화량의 증대효과는 없는 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. 岡田 清, 콘크리트의 耐久性, 朝倉書店, 1986, p. 1.
2. S.Nagatki, N.Otsuki, T.H.We, K.Nakashita, "Condensation of chloride ion in hardened cement matrix materials and on embedded steel bars" ACI Materials Journal, Vol.90,

No.4, July-August 1993, pp.323-332.

3. P.Longuet, L.Burglen, A.Zelwer, "La phase liquide du ciment hydrate, revue des materiaux du constructions et des travaux publics" Cements et Betons, Vol.676, 1973, pp.35-41.

4. S.Diamond, F.Lopez, J. Amer. Cer. Soc., 64, 1981, C162-164,

5. C.L.Page, Vennessland, "Pore solution composition and chloride binding capacity of silica-fume cement pastes" Materials and Structures, Vol.16, No.91, 1983, pp.19-25.

6. 藤野秀夫, 河合研至, "細孔溶液分析による鹽化物の舉動に関する最近の研究" 콘크리트 工學, Vol.29, No.5, pp.72-75.

7. S.Diamond, R.S.Barneback, "Expression and analysis of pore fluids from hardened cement pastes and mortars," Cement and Concrete Research, Vol.11, No.2, 1981, pp.279-286.

8. J.Tritthart, "Chloride binding in cement I, Investigations to determine the composition of porewater in hardened cement," Cement and Concrete Research, Vol.19, No.4, 1989, pp.586-594.

9. 소승영, 소양섭, "염화물 고정화와 침투저항성에 미치는 실리카흙의 영향" 대한건축학회논문집, Vol.11, No.1, 1995, pp.175-182

10. 소승영, 박홍신, 소양섭, " C_3A 함유량이 세공용액 Cl^- 농도에 미치는 영향" 콘크리트학회지, Vol.7, No.1, 1995, pp.89-96

11. Hausmann, D. A., "Steel corrosion in concrete: How does it occur?" Materials Protection, Vol.6, No.11, 1967, pp.19-23.

12. Gouda, V. K., "Corrosion and corrosion inhibition of reinforcing steel : I. Immersion in alkaline solution" British Corrosion Journal, Vol.5, Sept. 1970, pp.198-203.