

재령에 따른 시멘트 경화체내 염화물 이온의 거동에 관한 연구

A Study on the Behavior of Chloride Ion in Hardened Cement Paste at Defferent Stages of Curing

문소현*, 소승영**, 소양섭***
Mun, So Hyon So, Seung young Soh, Yang Seob

ABSTRACT

Corrosion of steel reinforcement is the most significant factor of deterioration in reinforced concrete structures. Chloride ion is considered one of the most common culprits on the corrosion of steels in concrete. The main objective of this study is understanding behavior of chloride ion in hardened cement pastes at different stages of curing. Cement pastes with water-cement ratio of 0.5 are allowed to hydrate in sealed containers for 28, 70, 180 days. And then pore solution is expressed. It was found that the Cl^- concentrations in pore solution is decreased with increasing curing time in all NaCl addition level, the OH^- concentrations is increased to 70 days but decrease at 180 days in all NaCl addition level. The Cl^-/OH^- in pore solution is increased with increasing curing time in all NaCl addition level, however Cl^-/OH^- of maximum NaCl addition level(NaCl 0.54% by weight of cement) is under the onset of depassivation level 0.3.

1. 서 론

콘크리트의 성능저하와 내구성 문제는 콘크리트 역사가 시작된 이래 끊임없이 제기되어 많은 연구와 개선이 이루어져 왔으며, 수년전부터 염해에 의한 콘크리트 성능저하 문제가 사회적 관심사로 부각되고 있다. 이는 최근 신도시 건설과 같은 대규모 건설사업이 시행되면서 콘크리트용 골재, 특히 잔골재 부족의 심화로 수도권의 경우 약 30% 정도의 해사가 사용되고 있을 것으로 추정되고 있다.¹⁾ 해사에는 해수에 포함된 염화물이 다량 함유되어 있으므로 충분히 제염하여 사용하여야 하나 해사를 천연 육상 골재의 염화물 함유량 수준으로 세척하는 것은 엄청난 용수와 시간이 소요되기 때문에 잔골재로 해사 사용시 콘크리트내 염화물의 혼입이 불가피하여 국내외 각국 기준에는 어느정도 염화물 함유량을 허용하는 염화물 허용치가 규정되어 있다.²⁾ 해사사용 등에 의해 콘크리트 내에 염화물이 혼입될 경우 콘크리트의 물성에 미치는 영향은 크지 않은 것으로 알려져 있으나, 염화물 농도가 높을 경우 보강철근이 부식하게 되어 철근콘크리트 구조체의 내구성 저하와 수명단축에 큰 영향을 미치게 된다.

* 전북대학교 건축공학과 박사과정
** 정회원, 전남도립 담양대학 건축과 교수
*** 정회원, 전북대학교 건축공학과 교수

따라서 콘크리트내 염화물 혼입시 철근부식 억제를 위해서는 콘크리트내 염화물 이온의 거동에 대한 연구가 필요하며, 철근부식에 관여하는 염화물은 시멘트 경화체내 세공용액에 용해되어 있는 염화물이므로 시멘트 경화체내 염화물 이온의 거동을 파악하기 위해서는 세공용액의 분석이 필요하다.

본 연구는 콘크리트내 염화물 이온의 고정화율 평가와 철근부식억제 효과를 증대하기 위한 연구의 일환으로 해사로 인해 콘크리트에 혼입된 염화물의 거동을 세공용액 분석을 통해 평가하여, 염해에 의한 철근콘크리트 구조물의 성능저하 억제를 위한 기초자료를 제공하고자 실시되었다.

2. 실험

본 연구는 콘크리트내 염화물 이온의 고정화율평가와 철근부식억제 효과를 증대하기 위한 연구의 일환으로 해사를 통해 콘크리트에 혼입된 염화물의 거동을 세공용액 분석을 통해 평가하였다. 콘크리트에 혼입되거나 침입한 염화물은 비교적 안정한 골재성분과는 화학적 결합을 일으키지 않고 주로 시멘트 수화물과 결합하므로 세공용액은 시멘트 경화체를 대상으로 추출하였고 세공용액 분석은 Cl^- , OH^- 를 대상으로 하였다.

2.1 사용재료

2.1.1 시멘트

시멘트는 국내 S사의 포틀랜드 시멘트를 사용하였으며 XRF(Pw-1480, Philips, Netherland) 분석으로 측정된 산화물의 조성비는 표.1과 같다.

표.1 시멘트 산화물 조성 (%)

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

2.1.2 혼합수

혼합수는 세공용액의 이온농도에 영향을 미치지 않기 위해 이온교환수를 사용하였다.

2.1.3 염화물

염화물은 NaCl 특급시약을 사용하였으며 혼합수에 미리 용해시켜 사용하였다.

2.2 배합

배합은 표.2에서와 같이 시멘트 페이스트의 물시멘트비를 50%로 하고 시멘트 페이스트내 염화물을 NaCl 기준 시멘트 중량의 0.08, 0.27, 0.54% (Cl^- 으로 환산하였을 경우 시멘트 중량의 0.048, 0.162, 0.324%)를 혼입하였다. 배합시 시멘트 중량에 대한 혼입 NaCl량은 국내 콘크리트 염화물 함유 허용치를 기준으로 산정되었다. 국내 기준의 경우 해사에 포함되는 염화물의 허용한도는 해사 절건중량에 대하여 NaCl 환산시 0.04%이하 및 염화물 총량이 콘크리트 1m³당 0.3kg 이하로 규정되어 있는데 콘크리트내 염화물 총량 규제시의 콘크리트 1m³당 허용 염화물 혼입량 0.3kg은 콘크리트 배합시 잔골재량 800kg, 단위시멘트량 350kg 일 경우, 해사의 염화물 함유량이 절건중량의 0.04%일 때를 기준으로 산정된 것이다.³⁾ 본 연구에서는 이와 같은 기준에 따라 국내 해사(해저사)의 염화물 함유량 평균치인

0.27%⁴⁾를 기준으로 잔골재량이 700kg, 단위시멘트량이 350kg 일 때 세척하지 않은 해사를 콘크리트용 잔골재로 사용할 경우, 세척하여 50%의 NaCl을 제거 한 해사를 잔골재로 사용할 경우, 국내 규준의 한도치인 절건중량의 0.04% NaCl을 함유한 해사를 잔골재로 사용할 경우 콘크리트에 혼입되는 염화물량을 기준으로 산정하였다.

표.2 시멘트 페이스트 배합표

C ₃ A content percent by weight of cement	Cement (g)	Water (g)	NaCl percent by weight of cement	Cl ⁻ percent by weight of cement	Cl ⁻ in mix water (mM/L)
9.14	14000	7000	0.08	0.048	27
			0.27	0.162	91.39
			0.54	0.324	182.78

2.3 공시체 제작 및 양생

세공용액추출용 공시체는 $\phi 51 \times 100$ mm의 PVC 파이프를 이용하여 밀봉 제작하였으며 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 28일, 70일, 180일 밀봉양생하였다.

2.4 세공용액의 추출과 분석

세공용액 추출을 위한 고압용기는 Barneyback and Diamond⁵⁾, Tritthart⁶⁾에 의해 발표된 고압용기와 유사하게 제작하여 사용하였다. 세공용액 추출액은 1회용 플라스틱 주사기를 통해 외부 공기와의 접촉없이 바로 추출하여 화학적으로 불안정한 세공용액이 공기 중의 탄산가스와 접하지 않도록 하였다. 세공용액 추출은 100 ton UTM을 사용하여 $250\text{kg}/\text{cm}^2/\text{min}$ 의 압력을 가해 약 $1,500\text{--}2,000\text{kg}/\text{cm}^2$ (30~40ton)에서 4~6ml 추출하였고 동일 배합의 공시체 2개의 세공용액을 합하여 분석하였다. 세공용액 분석은 추출 후 24시간 이내에 실시하였으며 세공용액의 OH⁻ 농도는 페놀프탈레인을 지시약으로 염산으로 적정하여 측정하였고, Cl⁻ 농도는 액체 크로마토그래프(liquid chromatograph, milupore waters 6000A U.S.A, detector : waters 431 conductivity detector)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 세공용액 분석

재령 28, 70, 180일 시멘트 페이스트 세공용액의 Cl⁻, OH⁻농도는 표 3 및 그림 1, 2와 같다.

3.1.1 세공용액의 Cl⁻농도

표 3 및 그림 1과 같이 세공용액의 Cl⁻농도는 시멘트 중량에 대한 Cl⁻ 혼입률에 관계없이 재령이 증가함에 따라 점차 감소하였다. 시멘트 중량에 대한 Cl⁻ 혼입률이 0.048 %인 경우 재령 28, 70, 180일의 세공용액 중 Cl⁻농도는 각각 3.61, 3.02, 2.88 mM/L로 재령이 증가할 수록 감소하여 재령에 따른 시멘트의 수화도 증가로 Cl⁻의 고정화량이 증가함에 따라 세공용액 Cl⁻ 농도가 저하했음을 나타내고 있다. 그러나 세공용액 중의 Cl⁻농도의 감소폭은 재령이 증가할수록 작아졌다. 재령에 따른 세공용액중의 Cl⁻저하와 감소폭 저하는 배합시 혼입한 NaCl 혼입률과 관계없이 동일한 경향인 것으로 나타났다.

표 3 세공용액 분석 결과

	NaCl addition percent by weight of cement	Cl ⁻ addition		pore solution composition		Cl ⁻ concentration in pore solution percent of Cl ⁻ concentration in mix water
		percent by weight of cement	in mix water (mM/L)	Cl ⁻ (mM/L)	OH ⁻ (mM/L)	
28	0.08	0.048	27.08	3.61	110	13.33
	0.27	0.162	91.36	7.80	140	8.54
	0.54	0.324	182.78	22.48	140	12.30
70	0.08	0.048	27.08	3.02	357	11.16
	0.27	0.162	91.36	6.91	363	7.56
	0.54	0.324	182.78	18.87	435	10.32
180	0.08	0.048	27.08	2.88	252	10.64
	0.27	0.162	91.36	6.77	255	7.41
	0.54	0.324	182.78	18.34	257	10.03

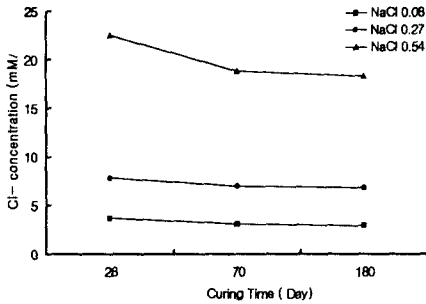


그림 1 세공용액 중의 Cl⁻ 농도

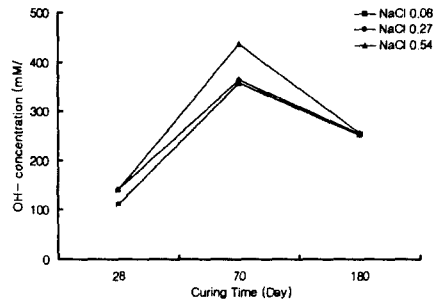


그림 2 세공용액 중의 OH⁻ 농도

3.1.2 세공용액의 OH⁻ 농도

표 3 및 그림 2와 같이 전반적인 세공용액의 OH⁻ 농도는 재령 70일까지는 증가하였으나 180일에는 감소하였다. 배합시 NaCl 혼입률에 따른 세공용액 OH⁻ 농도는 재령 70일까지 NaCl 혼입률이 클수록 높았으나 재령 180일에서는 NaCl 혼입률에 의한 차가 거의 없었다. 즉 재령 70일의 세공용액 중 OH⁻ 농도는 시멘트 중량에 대한 Cl⁻ 혼입률이 0.048, 0.162, 0.324 %로 증가할수록 각각 357, 363, 435 mM/L로 증가하였으나, 재령 180일의 Cl⁻ 혼입률에 따른 세공용액 중 OH⁻ 농도는 252~257 mM/L로 거의 동일하였다. 배합시 NaCl 혼입률별 재령에 따른 세공용액의 OH⁻ 농도는 재령 70일에 가장 높았으며 재령 180일에는 약간 감소한 것으로 나타났다. 이러한 경향은 米澤敏男⁷⁾, Kawamura⁸⁾와 거의 같은 결과였다.

3.2 세공용액의 Cl⁻/OH⁻

콘크리트내 철근부식을 일으키는 여러 요인중 염화물은 철근부식과 가장 밀접한 관련이 있는 것으로 알려져 잔골재의 염화물 함유량 제한과 같은 배합시 재료별 염화물 혼입량과 총량이 각국에서 규제되고 있다. 이에따라 국내외 많은 연구자들이 경화콘크리트 분말을 이용한 가용성염화물량 측정으로

콘크리트내 철근부식 성장과 염화물 고정화량을 평가하고 있다. 그러나 콘크리트내 철근부식이 배합시 혼입된 염화물중 시멘트 수화물과 고정화되지 못하고 세공용액중에 존재하는 Cl^- 농도 외에 다른 요인의 영향을 받는 것으로 일부 연구자에 의해 보고되고 있다. 즉 강재의 부동태막이 파괴되어 발생하는 부식은 세공용액 중의 Cl^- 농도 뿐만 아니라 OH^- 농도에 의한 Cl^-/OH^- 와 밀접한 관계가 있음이 보고되어 왔다. Hausmann⁹⁾은 세공용액의 pH를 11.6~12.33으로한 일련의 실험을 통해 Cl^-/OH^- 가 0.6을 초과할 때 부동태막의 파괴에 의한 강재부식이 발생한다고 보고하였고, Gouda¹⁰⁾는 실제 콘크리트 세공용액의 pH와 근접한 PH 12.6이상의 용액을 이용한 일련의 실험에서 강재 부동태막 파괴 Cl^-/OH^- 임계치가 0.3에 근접한다고 보고하였다. 본 연구에서는 추출한 세공용액의 pH가 모두 12.6이상이므로 Gouda가 제시한 부동태막 파괴 임계치인 0.3을 적용하여 고찰하였다.

본 연구에서 염화물을 NaCl 기준 시멘트 중량의 0.08, 0.27, 0.54% (Cl^- 으로 환산하였을 경우 시멘트 중량의 0.048, 0.162, 0.324%) 혼입하였을 경우 세공용액의 Cl^-/OH^- 는 표 4 및 Fig 3과 같다. Fig 3과 같이 NaCl 혼입률이 같을 경우 재령이 증가함에 따라 세공용액중의 Cl^-/OH^- 는 감소하였다. 이는 재령이 증가함에 따라 세공용액중의 Cl^- 농도는 거의 일정한 반면 OH^- 농도는 증가했기 때문이다. 동일 재령에서 NaCl 혼입률이 증가할수록 세공용액 중의 Cl^-/OH^- 는 증가하였으나 최대 0.161로 Gouda가 제시한 부동태막 파괴 임계치인 0.3에는 크게 미치지 못하는 것으로 나타났다.

표 4 세공용액 중의 Cl^-/OH^-

	NaCl addition percent by weight of cement	Cl^- addition percent by weight of cement	pore solution composition		
			Cl^- (mM/L)	OH^- (mM/L)	Cl^-/OH^-
28	0.08	0.048	3.61	110	0.033
	0.27	0.162	7.80	140	0.056
	0.54	0.324	22.48	140	0.161
70	0.08	0.048	3.02	357	0.008
	0.27	0.162	6.91	363	0.019
	0.54	0.324	18.87	435	0.043
180	0.08	0.048	2.88	252	0.011
	0.27	0.162	6.77	255	0.027
	0.54	0.324	18.34	257	0.071

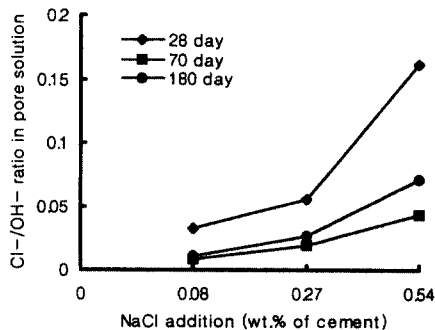


그림 3 세공용액 중의 Cl^-/OH^-

4. 결 론

1) 세공용액의 Cl^- 농도는 시멘트 중량에 대한 Cl^- 혼입률에 관계없이 재령이 증가함에 따라 점차 감소하였다. 그러나 세공용액 중의 Cl^- 농도 감소폭은 재령이 증가할수록 작아졌고 Cl^- 농도와 감소폭 저하는 배합시 혼입한 NaCl 혼입률과 관계없이 동일한 경향인 것으로 나타났다.

2) 세공용액의 OH^- 농도 재령 28, 70일에서는 배합시 NaCl 혼입률이 증가할수록 증가하는 경향이나 재령 180일에서는 거의 비슷한 것으로 나타났다. 배합시 NaCl 혼입률별 재령에 따른 세공용액의 OH^- 농도는 재령 70일에 가장 높았으며 재령 180일에는 약간 감소한 것으로 나타났다.

3) 세공용액의 Cl^-/OH^- 는 NaCl 혼입률이 같을 경우 재령이 증가함에 따라 감소하였다. 이는 재령이 증가함에 따라 세공용액 중의 Cl^- 농도는 거의 일정한 반면 OH^- 농도는 증가했기 때문이다. 동일 재령에서 NaCl 혼입률이 증가할수록 세공용액 중의 Cl^-/OH^- 는 증가하였으나 최대 0.161로 Gouda가 제시한 부동태막 파괴 임계치인 0.3에는 크게 미치지 못하는 것으로 나타났다.

● 감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 핵심전문연구(1997)의 연구비 지원으로 이루어졌으며, 이에 대해 한국과학재단 관계자 여러분께 감사드립니다.

● 참고문헌

1. 국토개발연구원, 골재수급기본계획수립방안, 1993
2. 河野 廣隆, “諸外國における 鹽化物量の規定” 콘크리트工學, Vol.25, No.11, 1987, pp.119-121.
3. 과학기술처, “해사활용기술연구(II)” 1992, pp.480
4. 과학기술처, “해사활용기술연구(I)” 1991, pp.138
5. 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.
6. R. S. Barneback, Jr., S. Diamond, “Expression and analysis of pore fluids from hardened cement pastes and mortars,” CEMENT and CONCRETE RESEARCH, Vol.11, No.2, 1981, pp.279-286.
7. 米澤敏男, V. Ashworth, R. P. M. Procter, “セメント水和物によるモルタル細孔溶液中の Cl^- 固定のメカニズム” 콘크리트 工學年次論文報告集, 10-2, 1988, pp.475-480.
8. M. Kawamura, O. A. Kayyali, M. N. Haque, “Effects of a flyash on pore solution composition in calcium and sodium chloride-bearing mortars,” Cement and Concrete Research, Vol.18, No.5, 1988, pp.763-773.
9. Hausmann, D. A., “Steel corrosion in concrete: How does it occur?” Materials Protection, Vol.6, No.11, 1967, pp.19-23.
10. 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.