

혼화재를 혼입한 콘크리트의 염화물 고정화에 관한 실험적 연구

Experimental Study of Chloride Binding in Concrete with Mineral Admixtures

박 정 준* 고 경 택** 김 도 겸** 김 성 욱*** 하 진 규
Park, Jung Jun Go, Gyung Taek Kim, Do Gyeum Kim, Sung Wook Ha, Jin Gyu

ABSTRACT

The chloride ion penetrating into concrete is classified as the fixed chloride ion being bound in reacting to cement hydrate and the free chloride ion having a direct effect on rebar corrosion because being in solution inside porosity of concrete. Therefore, in order to study the diffusion properties of chloride ion, it is needed to evaluate binding chloride ion in concrete.

In this study, we tried to give a fundamental information on diffusion of chloride ion in concrete with mineral admixtures through analysis of micro-structure transformations in concrete and effects on binding of chloride ion in cement paste when mixed with fly-ash, blast furnace slag, silica fume etc. which are used to improve durability and permeability of concrete

1. 서 론

최근 들어 미국과 유럽 등 여러 나라에서 해양환경하에 위치한 콘크리트 구조물이 예상보다 빨리 성능저하가 되는 것이 인지되고 있다. 이러한 원인은 해양환경에 놓여진 구조물들이 외부로부터 침투되는 염소이온의 영향으로 콘크리트 내부의 철근이 부식되고 이로 인해 콘크리트가 균열, 탈락 등의 열화현상이 나타나기 때문이다. 콘크리트 내부로 침투되는 염소이온의 형태는 시멘트 수화물과 화학적으로 구속되어 고정화되는 구속염소이온의 상태와 콘크리트 공극수내에 녹아있는 상태로 존재하여 철근부식에 직접적인 영향을 미치는 자유염소이온으로 분류할 수 있다. 따라서 콘크리트 내부의 염소이온 확산 특성을 파악하기 위해서는 콘크리트 내부에 고정화되는 염소이온에 대한 평가가 필요^{1,2)}하다.

따라서, 본 연구에서는 수밀성과 내구성 향상을 위해 사용되는 플라이애쉬, 고로슬래그, 실리카흙 등의 혼화재료를 보통 포트랜드 시멘트에 혼입시 시멘트 페이스내에서 염소이온의 고정화에 미치는 영향과 콘크리트의 미세구조 변화에 따른 분석을 통하여 혼화재를 사용한 콘크리트의 염화물이온 확산에 대한 기초자료로 활용하고자 하였다.

* 정회원, 한국건설기술연구원 구조재료연구그룹 연구원

** 정회원, 한국건설기술연구원 구조재료연구그룹 선임연구원

*** 정회원, 한국건설기술연구원 구조재료연구그룹장

**** 정회원, 한국건설기술연구원 원장

2. 실험개요

2.1 사용재료

2.1.1 시멘트 및 혼화재

본 실험에 사용한 시멘트는 보통포틀랜드 시멘트이며 혼화재는 플라이애쉬, 고로슬래그 미분말, 실리카흙 등이며 이들의 화학적, 물리적 성질은 Table 1과 같다.

Table 1 properties of Cement and mineral admixtures

Item Type	Surface Area (cm ² /g)	Specific Gravity	Ig.loss (%)	Chemical composition (%)		
				MgO	SO ₃	SiO ₂
OPC	3333	3.14	1.40	2.8	2.3	-
Fly ash	3618	2.13	3.82	-	-	55.93
Slag	4530	2.80	0.10	4.9	0.3	-
S.Fume	240000	2.10	1.50	0.1	-	96.00

2.1.2 골재

잔골재는 강모래를 입도조절하여 사용하였고, 굵은 골재는 부순돌로서 최대치수 19mm의 골재를 사용하였으며, 그 특성은 Table 2와 같다.

Table 2 Physical properties of aggregate

Item Type	Specific Gravity	Absorption (%)	F.M	Unit Weight (t/m ³)	Abrasion (%)
Sand	2.60	1.27	2.64	1.537	-
Gravel	2.68	0.45	6.69	1.560	16.8

2.1.3 혼화제

혼화제는 비중 1.21의 나프탈렌 설폰산염 고축합 물계의 고성능 감수제를 사용하였다.

2.1.4 침적 용액

해수의 염소이온 농도는 해양과 해역에 따라 다소간의 차이가 있으나 NaCl로 환산하여 약 3~4% 정도의 염소를 함유하고 있다. 본 실험에서는 염소이온에 의한 확산만을 고려하기 위하여 NaCl 95% 농도의 화학약품을 사용하여 3.6%의 용액을 제조한 후 사용하였다.

2.2 배합 및 실험방법

2.2.1 배합

본 연구에서는 단위시멘트량 350kg/m³, 물시멘트 비 55%, 잔골재율 45%로 하여 Table 3과 같이 혼화재 종류에 따라 치환율을 달리하였으며 고성능감수제를 사용하여 슬럼프 8±3cm내에 들도록 하였다.

Table 3 Mixing design

Series	Item	Replacement ratio(%)
	Fly ash	0, 15, 30, 45
	Slag	0, 30, 50, 70
	Silica Fume	0, 5, 10, 20

2.2.2 실험방법

(1) 가용성염화물이온량과 총염화물이온량

200×200×200mm의 콘크리트 공시체를 제작하여 28일간 표준양생 후 염화물의 일방향 침투를 유도하기 위해 5개면을 에폭시로 실링하고 NaCl 3.6%의 침적용액에 침적시켜 재령에 따른 깊이별 가용성 염화물 함유량 및 총염화물 함유량을 측정하였다. 가용성염화물 함유량은 콘크리트 표면으로부터 15mm 간격으로 시료 40g을 채취한 후 일본 콘크리트공학협회 기준(안)[경화 콘크리트 중의 염분량 측정방법]에 의해 염화물을 추출한 다음, 이온전극법을 이용한 AG-100을 사용하여 측정하였다. 또한 총 염화물 함유량은 콘크리트 표면으로부터 15mm 간격으로 시료 3g을 채취한 다음, CL-1000을 사용하여 산에 녹는 염화물 함유량(총염화물 함유량)을 측정하였다.

(2) 깊이별 염화물 함유량 및 염화물 확산계수

일본 콘크리트공학협회 표준(안)[경화 콘크리트 중의 염분량 측정방법]에 준하여 이온 전극법에 의해 측정된 깊이별 가용성염화물 함유량을 Fick의 제2법칙에 의해 유도된 다음 식(1)을 이용하여 염화물 확산계수를 얻었다.

$$C_{(x,t)} = C_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_e t}} \right) \right] \quad \text{식(1)}$$

여기서, $C_{(x,t)}$: 콘크리트 표면에 C_0 의 염화물 농도가 존재할 때, 재령 t 에서 콘크리트 표면으로부터 x cm 깊이에 의 염화물 농도(kg/m³) C_0 : 표면의 염화물 농도(kg/m³) x : 염화물 확산계수(cm²/sec) erf: 오차함수

(3) 미세공극 측정

시멘트 페이스트의 미세공극 크기분포를 측정하기 위하여 수은압입법(MIP : Mercury Intrusion Porosimetry)을 이용하여 측정하였다. 측정된 시료는 재령 1년간 수중양생한 것과 NaCl 3.6% 침적용액에 침지시킨 것이다.

3. 실험결과

3.1 염화물의 고정화

일방향 침투를 유도하기 위하여 5개면을 실링한 공시체를 NaCl 3.6%용액에 침적시킨 후 재령 1년이 지난 시점에서 가용성염화물이온량 및 총염화물이온량을 측정된 실험결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 가용성염화물이온량과 총염화물이온량은 비례적인 관계로 혼화재와 혼입량에 따라 다르나 총염분량의 약 51~56% 정도가 가용성염분량으로 나타났다.

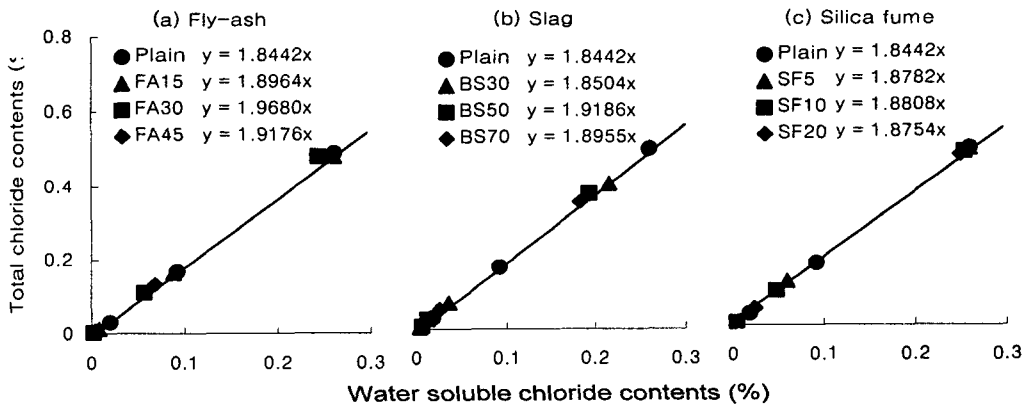


Fig. 1 Relationship between the water soluble chloride contents and total chloride contents

한편, 총염화물이온과 구속염화물이온이 평형농도 관계를 유지하는 것을 나타내는 식을 구속등온식(binding isotherm)이라 하며 선형구속등온식의 함수로 표현하면 다음 식(2)으로 나타낼 수 있다.

$$C_b = \alpha C_t \quad \text{식(2)}$$

Fick의 제 2법칙으로부터 유도된 식(1)에 대하여 콘크리트가 완전히 포화되어 있다고 가정하면 총 염화물 이온량 C_t 는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$C_t = W \cdot C_f + (1 - W) \cdot C_b \quad \text{식(3)}$$

여기서, W : 증발 가능한 콘크리트의 수분량(%), C_b : 고정화염화물량(%), C_f : 자유염화물량(%)

이온의 용적분포계수(volumetric distribution coefficient) γ 를 사용하여 고정화염화물이온량과 자유염화물이온량으로 표현하면 다음과 같다.

$$C_b = \gamma \cdot C_f \quad \text{식(4)}$$

식(3)에 식(4)를 대입하면 다음과 같은 자유등온식이 된다.

$$C_t = W \cdot C_f + (1 - W) \cdot \gamma \cdot C_f = \alpha \cdot C_f \quad \text{식(5)}$$

여기서, α 는 자유염화물이온량과 총염화물이온량과의 관계를 나타내는 값으로서, 염화물이온이 포화된 공극 매개물에서 결합되는 양을 측정하거나 총염화물이온량과 자유염화물이온량을 측정하므로써 분석할 수 있다.

본 연구에서는 Plain의 α 값이 1.84의 값으로 분석되었으며 혼화재를 사용한 경우에는 Fig 1에 나타난 바와 같이 혼화재의 종류나 혼입률에 상관없이 Plain 보다는 다소 높은 1.85~1.97사이의 값을 나타내고 있다.

염화물의 고정화는 주로 시멘트 광물의 알민산칼슘($3CaO \cdot Al_2O_3$)과 염화물이 반응하여 고정화염($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$)을 생성하는 것으로 알려져 있다. 그러나 본 연구의 실험조건과 같이 NaCl 3.6% 인공해수 침적하기전 28일간의 표준양생을 실시하였기 때문에 강도발현이 상당히 진행되어 외부로부터 유입되는 염소이온에 대한 염화물 고정화에 대한 효과는 미미한 것으로 나타났다.

3.2 콘크리트의 확산

Fig. 2는 28일 표준양생 후 제조된 침적용액에 침적시켜 재령에 따른 콘크리트의 확산계수의 변화를 나타낸 것이다. 모든 시험체에서 시간의 증가에 대한 확산계수는 감소하고 있는데 이는 수화반응의 계속적인 진행과 더불어 콘크리트내의 미세구조의 형성에 따른 것으로 보여진다. 한편, 침적재령 60일 이후부터 Plain에 비해 혼화재를 혼입한 콘크리트의 경우 확산계수가 낮게 형성되고 있으며 재령이 증가할수록 이러한 경향이 현저하게 나타난다. 여기서 침적재령 60일은 공시체 재령이 90일에 해당되는 시점으로 콘크리트 내의 조직이 밀실하게 형성되어 경화체 내부로의 염소이온의 확산이 낮게 나타남을 알 수 있다 즉, 혼화재를 사용하게 되면 포틀랜드 시멘트 수화시 포졸란 반응 등에 의해 재령이 증가함에 따라 콘크리트 내부가 치밀한 조직구조를 형성하는 것에 기인³⁾된 것으로 사료된다.

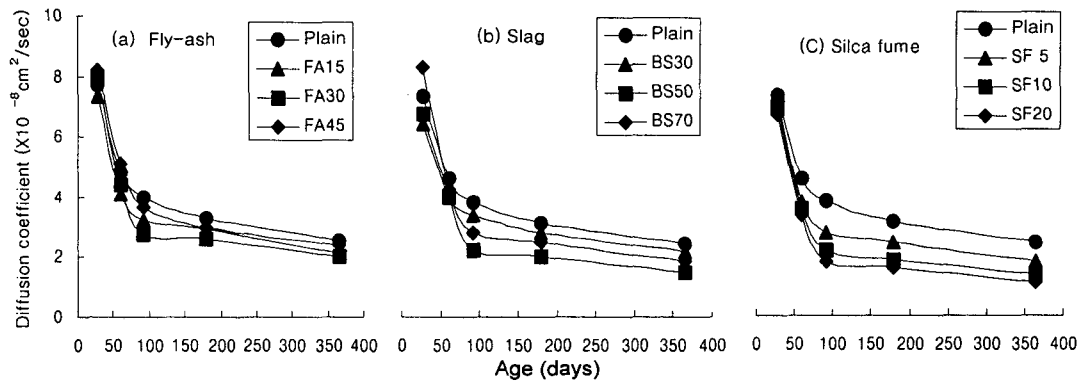


Fig. 2 Diffusion coefficient of concretes

3.4 콘크리트의 공극구조

혼화재를 사용한 콘크리트에 대해 1년간 표준양생한 것과 인공해수에 침적시킨 공시체에 대해 MIP를 이용하여 기공분포를 측정된 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 Plain에 비해 혼화재를 혼입한 콘크리트는 공극분포의 피크점들이 약 0.05 μ m보다 작은 곳에서 형성하고 있는 것을 볼 수 있는데 이는 재령이 지남에 따라 포졸란 반응 및 잠재수경성에 의해 생성되는 치밀한 C-S-H 수화물이 모세관 공극을 채움으로써 염소이온의 투과경로인 모세관 기공이 줄어들기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 적절한 혼화재 사용은 Plain과 비교할 때 염화물 고정화에 미치는 영향은 작게 나타나지만 콘크리트 조직의 밀실화에 따른 효과로 인하여 외부로부터 침투되는 염화물 확산을 감소시킬 수 있는 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 광물질 혼화재를 사용한 콘크리트에 대해 염화물 고정화에 대한 효과 및 콘크리트의 공극분석 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 본 연구에서는 총 염화물 이온량과 자유 염화물 이온량의 관계를 $C_f = \alpha \cdot C_t$ 로 나타내었으며 Plain의 α 값이 1.84의 값으로 분석되었고 혼화재를 사용한 경우에는 Plain 보다는 다소 높은 1.85~1.97사이의 값을 나타내었다. 이는 NaCl 3.6% 인공해수에 침적하기전 28일간의 표준양생을 실시하였기 때문에 강도발현이 상당히 진행되어 외부로부터 유입되는 염소이온에 대한 염화물 고정화에 미치는 영향은 미미한 것으로 나타났다.
- 2) 적절한 혼화재 사용한 콘크리트내의 염화물 고정화에 대한 효과는 Plain과 비교할 때 큰 영향을 미치지 못하지만 재령이 지남에 따라 포졸란 반응 및 잠재수경성에 따른 콘크리트 조직의 밀실화 효과에 의해 외부로부터 침투되는 염화물 확산을 감소시킬 수 있는 것으로 사료된다

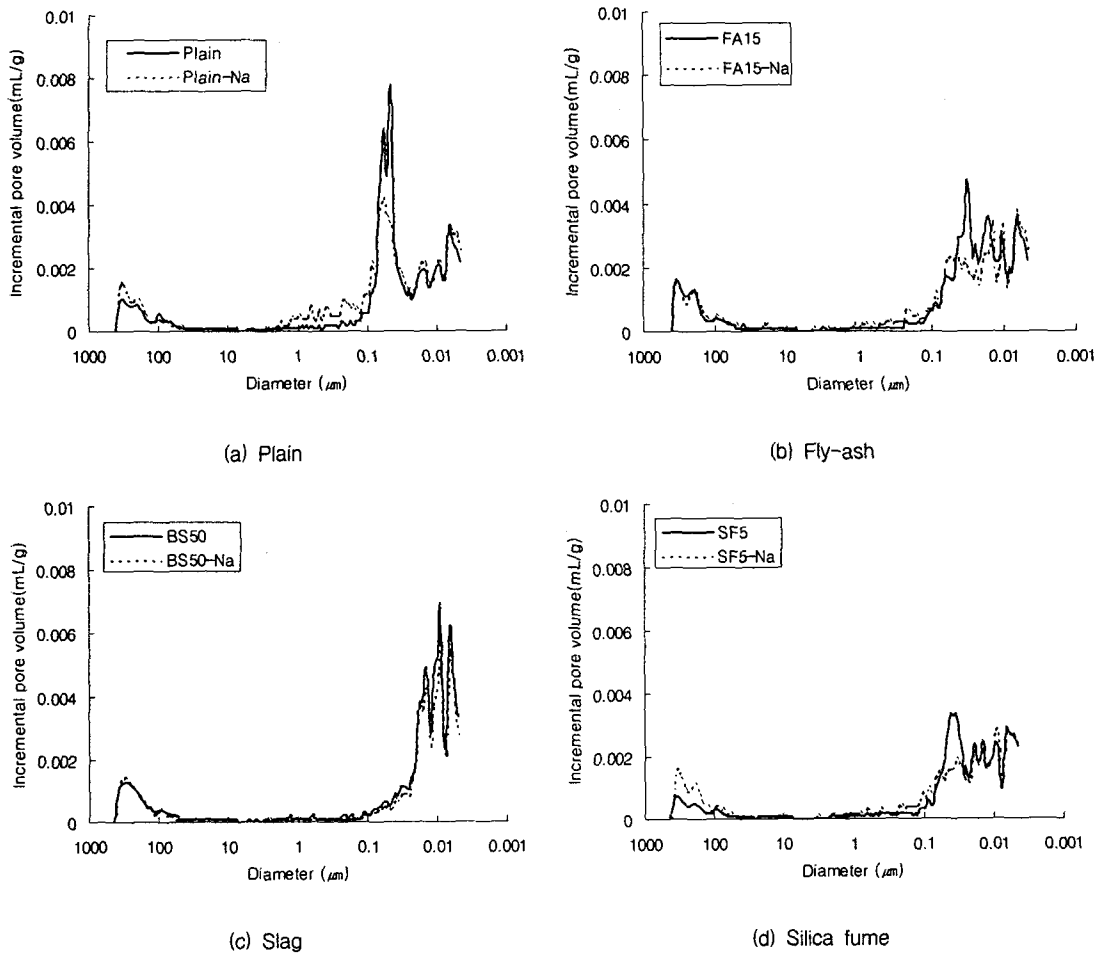


Fig.3 Incremental pore size distribution of concrete

참 고 문 헌

1. Stéphanie Charvin, "Influence of Pozzolanic Admixtures on Concrete Pore Water pH, Chloride Diffusion and Chloride Binding", A Thesis of Master of science, Florida Atlantic Univ., Aug. 1999.
2. 박승범, 김도겸, "콘크리트 중의 염소이온 확산 특성에 관한 실험적 연구", 콘크리트학회 논문집, 제12권 1호, 2000. 2., pp. 33~44
3. 김남중 외 3인, "시멘트 경화체 중에서의 Cl-의 확산과 세공용액의 pH에 미치는 혼화재의 영향", 콘크리트학회 논문집, 제4권 1호, 1992.3, pp.97~106