

고로슬래그미분말 혼합 콘크리트의 공극구조 및 염소이온 확산특성

Characteristic of Pore Structure and Chloride Ion Diffusion in Concrete Containing GGBF

문한영* 김홍삼** 최두선***
Han-Young Moon Hong-Sam Kim Doo-Sun Choi

ABSTRACT

This paper considers transference number in calculating diffusion coefficient of chloride ions of concrete and mercury intrusion porosimetry to investigate the volume and distribution of pore size, respectively, analyzing and discussing the property of resistance to chloride ion of concrete with granulated blast furnace slag.

The experimental results show that the diffusion coefficient of chloride ion decreases with the rise of quantity of granulated blast furnace slag and pore structure of concrete with granulated blast furnace slag is different from that of OPC concrete. And from the results of regression analysis, the result showed that the diffusion coefficient of chloride ions is affected by capillary pore above 50nm.

1. 서론

일반적으로 콘크리트의 세공 용액은 포화 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)과 약간의 수산화나트륨(NaOH) 및 수산화칼륨(KOH)을 포함하며, 그 pH는 약 12.5 이상으로 알려져 있다. 이러한 강알칼리성 환경에서 콘크리트 중의 철근은 그 표면에 20~60Å 두께의 수산화물($v\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)로 이루어진 얇은 산화 피막을 형성하여 부동태화하고 있으므로 철근은 부식으로부터 보호받고 있다. 따라서 적절하게 시공된 균열이 없는 밀실한 철근콘크리트 구조물에서 철근부식은 문제가 없다.

그러나, 알칼리 성분의 용출과 탄산화에 따라 콘크리트의 알칼리도가 저하되거나 혹은 콘크리트 속에 유해한 성분이 혼입되면 철근은 활성태로 되어 부식되기 쉽다. 철근의 부동태 피막을 파괴하는 유해한 성분으로는 할로겐 이온(Cl^- , Br^- , I^-), 황산이온(SO_4^{2-}) 또는 황화물(S^{2-}) 등의 음이온이 있다. 이들 중 염화물 이온은 그 작용이 가장 강하고, 콘크리트 속에 혼입되는 기회가 많으므로 콘크리트 속의 철근 부식에 대한 가장 유해한 이온이다. 염화물 이온은 부동태 피막의 약점에 흡착하여 피막을 국부적으로 파괴하므로 철근 표면에 공식을 일으키는 원인이 된다.

한편, 국토면적이 좁고 3면이 바다로 둘러싸여 있는 우리나라에서는 최근 해양환경 하에 건설되는 콘크리트 구조물이 증가하고 있어, 해양환경 하에 건설되는 콘크리트 구조물의 수명예측을 위해서는 염화물과 같은 유해 이온의 침투·확산에 대한 평가가 절실히 요망된다.

* 한양대학교 공과대학 토목공학과 교수

** 한양대학교 산업과학연구소 선임연구원

*** 한양대학교 토목공학과 박사과정

본 연구에서는 보통포틀랜드시멘트에 고로슬래그미분말을 0, 40 및 60% 혼합하여 제조한 3 종류의 콘크리트를 대상으로 염소이온의 이동을 전기적으로 촉진시킨 후, 수율을 고려하여 염소이온의 확산계수를 구하였다. 또한 콘크리트의 공극량 및 공극크기 분포를 측정하여 염소이온의 확산계수와와의 관계를 회귀 분석하여 비교·고찰하였다.

2. 실험개요

2.1. 사용재료

(1) 시멘트 및 고로슬래그미분말 : 시멘트는 보통포틀랜드시멘트(이하 OPC)를 사용하였으며, 고로슬래그미분말(이하 GGBF)을 0, 40 및 60% 혼합(이하 Control, S4C 및 S6C)하여 사용하였다. 이때 사용한 시멘트 및 고로슬래그미분말의 화학성분 및 물리적 성질은 표 1과 같다.

표 1 시멘트 및 고로슬래그미분말의 화학성분 및 물리적 성질

| Items Types | Chemical composition(%) | | | | | | | Physical properties | |
|----------------|-------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----------------|---------|---------------------|----------------------------|
| | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | SO ₃ | Ig.loss | Specific gravity | Blaine(cm ² /g) |
| OPC | 60.1 | 21.95 | 6.59 | 2.81 | 3.32 | 2.11 | 2.58 | 3.15 | 3,112 |
| GGBF | 41.7 | 33.5 | 14.5 | 0.67 | 5.38 | 2.7 | 0.09 | 2.92 | 4,450 |

(2) 골재 : 잔골재는 비중 2.58, 흡수율 0.80%, 조립률 2.65인 강모래를 사용하였으며, 굵은 골재는 경기도 광주 퇴촌산으로 최대치수 25mm, 비중 2.62, 흡수율 0.78%인 부순돌을 사용하였다.

2.2. 콘크리트 배합

공기량 4.5±1.5%를 목표로 AE감수제(시멘트 중량의 0.15%)를 사용하였으며, 단위수량 187kg/m³로 고정하고 물-결합재비는 50%로 하였다. 실험에 사용된 콘크리트의 배합은 표 2와 같다.

표 2 콘크리트 배합표

| Type | G _{max} (mm) | W/B (%) | S/a (%) | Unit weight(kg/m ³) | | | | |
|---------|--------------------------|------------|------------|---------------------------------|-----|-----|-----|------|
| | | | | W | C | S | G | GGBF |
| Control | 25 | 50 | 43 | 187 | 374 | 720 | 970 | - |
| S4C | 25 | 50 | 43 | 187 | 224 | 716 | 964 | 150 |
| S6C | 25 | 50 | 43 | 187 | 150 | 714 | 961 | 224 |

2.3. 실험방법

(1) 콘크리트의 공극량 및 공극크기 분포 측정 : 시멘트 경화체중의 투수 공극량 및 공극크기 분포는 수은 압력 60,000psi, 접촉각 130°조건으로 재령 28일, 물-결합재비 50%인 콘크리트를 대상으로 수은 압입법(MIP, Mercury Intrusion Porosimetry)에 의하여 측정하였다.

(2) 염소이온 확산계수의 평가 : 전위차로써 염소이온의 이동을 촉진하기 위하여 음극셀(Cell I)에 0.5M의 염화나트륨(NaCl) 용액을, 양극셀(Cell II)에 포화 수산화칼슘(sat. Ca(OH)₂)용액을 사용하여 확산셀 장치를 구성하였다¹⁾. 콘크리트 중 염소이온의 확산계수는 확산셀을 흐르는 전체 전류 중 염소이온의 기여 정도를 반영하기 위하여 수율(transference number)의 개념을 도입하였으며 식 (1)로부터 확산계수(D)를 구하였다.

$$D = \frac{RTit_{cl}}{nF^2\Delta E} \frac{l}{A} \frac{1}{C_{cl}Z} \quad (1)$$

여기서, D : 확산계수(m²/s), R : 기체상수, T : 절대온도(K), l : 시편의 두께(m),
 F : 패러데이 상수, ΔE : 적용 전압(V), A : 시편의 단면적(m²), Z : 이온 전자가
 C_{cl} : 농도(mol/m³)

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 콘크리트의 염소이온 확산계수

재령 28일에 측정된 기준 콘크리트의 염소이온 확산계수 100에 대한 고로슬래그미분말 콘크리트의 염소이온 확산계수를 상대비율로 정리한 것이 그림 1이다. 고로슬래그미분말을 혼합함으로써 염소이온의 확산계수가 크게 감소하는 이유는 고로슬래그미분말의 잠재수경성으로 인하여 콘크리트의 조직구조가 치밀해졌기 때문이라 생각된다.

다시 말해서 시멘트 수화생성물 중에서 구조가 취약하고 용출이 비교적 쉽게 일어나 콘크리트를 다공성 구조로 만드는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 고로슬래그미분말에 의해 C-S-H 또는 C-A-H와 같은 수화물로 바뀌어서 치밀한 미세구조를 형성하였기 때문으로 생각된다.

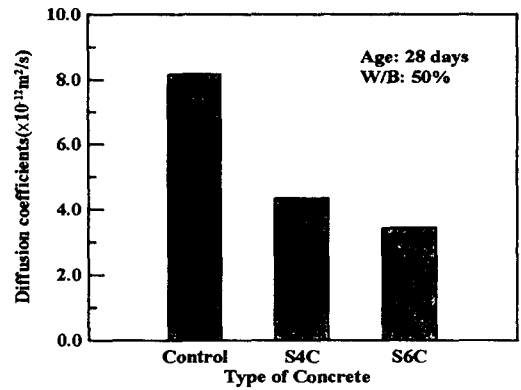


그림 1 염소이온의 확산계수

3.2. 콘크리트의 공극량 및 공극크기 분포

콘크리트의 공극 크기 분포와 공극량과의 관계를 나타낸 것이 그림 2와 3이다. 이들 그림으로부터 시멘트 종류에 관계없이 콘크리트의 공극 크기는 5~50nm 사이에서 가장 많이 분포하고, 고로슬래그미분말 혼합 콘크리트의 공극분포가 보통콘크리트의 경우와 다른 공극크기 분포를 가지고 있음을 알 수 있다. 이는 고로슬래그미분말의 잠재수경성에 의하여 생성된 수화 생성물이 콘크리트의 큰 공극을 메워 상대적으로 작은 공극이 증가하였기 때문이라 생각된다.

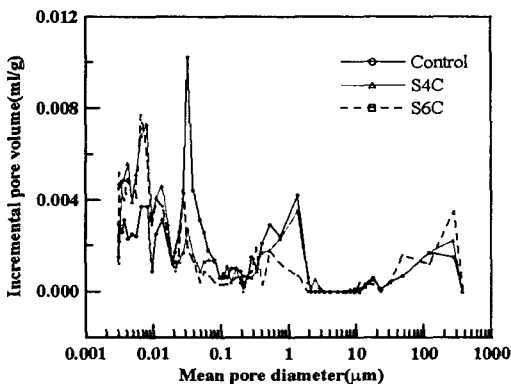


그림 2 콘크리트의 공극 크기분포

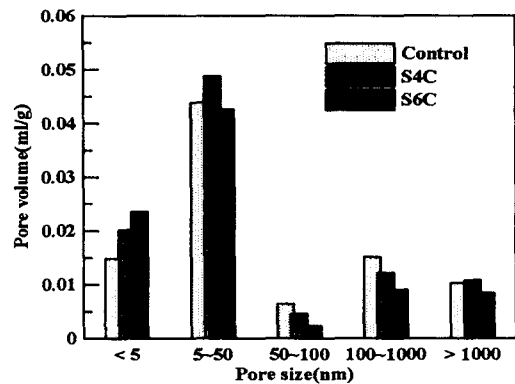


그림 3 콘크리트의 공극크기별 공극량

기준 콘크리트의 경우 공극이 다량 존재하는 특정 공극크기가 존재하였지만, 고로슬래그미분말을 사용함으로써 시멘트 경화체의 공극크기 분포가 변화되어 5nm 이하 영역의 공극량이 크게 증가하였음을 그림 2로부터 알 수 있다. 또한 공극 측정 결과로부터 기준 콘크리트의 평균 공극직경은 13nm 정도인 반면, 고로슬래그미분말 콘크리트는 8~9nm로 평균 공극직경이 감소하였다.

3.3. 콘크리트의 공극 크기 분포와 확산계수와의 관계

재령 28일 콘크리트를 대상으로 일정 범위의 공극량과 염소이온 확산계수 (D_{28}) 사이의 상관관계를 분석하여 나타낸 것이 표 3 및 그림 3이며, 총 공극량과 염소이온 확산계수 사이의 상관성을 나타내는 결정계수는 0.22로 상관성이 거의 없음을 알 수 있다.

표 3 콘크리트의 공극크기 분포와 염소이온의 확산계수(W/B=50%, 28 days)

| Items Types | D_{28} ($\times 10^{-12}, m^2/s$) | Pore volume(ml/g) | | | | |
|-------------|------------------------------------------|-------------------|--------|----------|-----------|------------|
| | | Total | 5~50nm | 50~100nm | 50~1000nm | 100~1000nm |
| Control | 8.15 | 0.0931 | 0.0438 | 0.0064 | 0.0215 | 0.0151 |
| S4C | 4.34 | 0.0970 | 0.0487 | 0.0046 | 0.0168 | 0.0122 |
| S6C | 3.45 | 0.0861 | 0.0426 | 0.0023 | 0.0113 | 0.0090 |
| R^2 | | 0.22 | 0.03 | 0.84 | 0.86 | 0.87 |

한편 공극량과 염소이온의 확산계수 사이의 상관관계 분석에서 모세관 공극 중 마이크로 공극인 5~50nm 영역에서는 결정계수가 0.03으로 상관성이 없는 반면, 50~100nm 영역의 매크로 공극에서는 결정계수가 0.84로 좋은 상관성이 있었다. 이것은 마이크로 공극이 주로 콘크리트의 건조수축 및 크리프에, 매크로 공극이 콘크리트의 압축강도와 이온의 침투성과 밀접한 관계가 있다는 Metha의 보고와도 일치한다²⁾.

또한 50~1000nm 영역의 공극량과 염소이온의 확산계수와의 상관성을 분석한 결과 결정계수는 0.86이며, 100~1000nm 영역에서 0.87을 나타내었다. 이로부터 시멘트 경화체 중의 공극크기분포가 염소이온의 확산계수에 미치는 영향은 염소이온을 포함한 수분의 이동이 자유로운 영역인 50nm 이상의 공극이 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

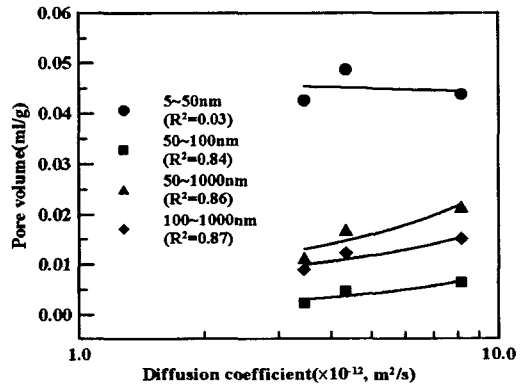


그림 4 공극크기 분포와 확산계수와의 관계

4. 결론

- (1) 기준 콘크리트와 고로슬래그미분말 콘크리트의 염소이온 확산계수를 비교해 보면 고로슬래그미분말의 혼합량 40%에서 약 47%, 60%에서 58% 정도 감소되는 좋은 결과를 나타내었다.
- (2) 고로슬래그미분말의 잠재수경성 반응에 의하여 콘크리트의 고로슬래그미분말 콘크리트는 기준 콘크리트와 비교하여 평균 공극반경이 감소한 반면, 미세공극량(<50nm)의 증가하였다.
- (3) 염소이온의 확산계수에 영향을 미치는 특정 공극크기가 콘크리트에 존재하였으며, 그 공극크기는 50~1000nm 범위의 모세관 공극이었다.

참고문헌

1. Andrade, C., "Calculation of Chloride Diffusion Coefficients in Concrete from Ionic Migration Measurements", Cement and Concrete Research, Vol. 23, 1993, pp.724~742.
2. P.K. Metha and P.J.M. Monteiro, "Concrete: Structure, Properties, and Materials", 2nd Editon, Prentice Hall, 1993.