

세공용액분석에 의한 시멘트의 염화물 고정화율 평가

소승영^{1)*} · 윤성진²⁾ · 소양섭²⁾

¹⁾담양대학 건축·실내디자인과 ²⁾전북대학교 건축·도시공학부

(2002년 6월 18일 원고접수, 2002년 8월 30일 심사완료)

Evaluation of Chloride Bound Ratio in Cement Pastes by Pore Solution Analysis

Seung-Young So^{1)*}, Seong-Jin Yoon²⁾, and Yang-Seob Soh²⁾

¹⁾ Dept. of Architecture & Interior Design, Provincial College of Damyang, Damyang, 517-802, Korea

²⁾ Faculty of Architecture & Urban Engineering, Chonbuk National University, Jeonju, 561-756, Korea

(Received June 18, 2002, Accepted August 30, 2002)

ABSTRACT

To evaluate the bind rate and behavior of two types chloride ion-one is the chloride ion added in mixture when un-washed sea sand is used as fine aggregate, one is the chloride ion admitted in the new version of concrete standard specification, pore solution extracted in cement paste were analyzed. The results are follow.

1. As passing the time, the chloride concentration in the pore solution decreases with the increase in the chloride content absorbed by the hydrate products. As compared with chloride contents in mixing water, the bound ratio of chloride at 49 days is 64~90 %.

2. The bound ratio of chloride in cement paste considering evaporable water as pore solution is obtained. In case of P1~P3(added chloride content wt of cement 0.046~0.16 %), the bound ratio of chloride is 91.8~93.5 %. P4(added chloride wt of cement 0.3 %) is 89.1 %, but P5(added chloride wt of cement 0.617 %) bound is only 77 %.

3. The bound ratio of chloride to wt of cement is 0.015~0.475 % with adding chloride. In case chloride added over 0.091 % wt of cement, the bound chloride content increases 1.7~1.8 times in spite of added chloride increase twice. The bound ratio of chloride to wt of cement decreased with the increase in the chloride content.

4. The more increase added chloride content, the more increase the bound ration of chloride. But, the absolute value of chloride content in pore solution increased.

Keywords : pore solution, chloride, the bound ratio of chloride

1. 서 론

콘크리트는 건축물뿐만 아니라 도로와 철도, 항만 등의 사회 간접시설 등을 구축하는데 사용되는 현대사회를 지지하는 가장 기본적인 재료이나 최근 염해에 의한 콘크리트 성능저하 문제가 사회적 관심사로 부각되고 있다. 고농도의 염화물 이온에 의해 보강철근의 부동태막이 파괴되어 강재의 부식이 활발하게 이루어짐으로써 발생하는 염해는 콘크리트 내의 보강철근을 부식시키는 여러 요인 중의 하나로 여겨지고 있으며¹⁾, 천연골재의 고갈로 인해 해사 사용량이 급증하면서 철근콘크리트 구조물의 성능저하를 일으키는 주된 원인이 될 것으로 예상되고 있다. 충분히 제염되지 않은 국내 해사에는 최대 0.37%의 NaCl이 함유되어 있는 것²⁾으로 알려져 있어 충분히 제염한 해사를

사용하여야 하나 해사를 천연 육상 골재 수준으로 세척하는 것은 엄청난 용수와 시간이 소요되기 때문에 국내의 개정된 콘크리트 표준시방서에는 잔골재 염화물 이온 함유량을 절대건조중량의 0.02%까지 허용하고 있다³⁾.

본 연구는 개정된 콘크리트 표준시방서에 허용된 양의 염화물 이온 및 제염되지 않은 해사를 잔골재로 사용할 경우 콘크리트 배합시 혼입될 염화물 이온의 거동과 고정화율을 평가하기 위해 시멘트 페이스트내 세공용액을 추출하여 분석한 것으로 염화물에 의한 보강철근 부식예방 및 억제를 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

2. 세공용액 분석의 필요성과 국내 연구동향

콘크리트 내의 염화물은 시멘트 수화물과 화학적으로 결합되어 고정화 된 것과 세공용액(pore solution) 중에 이온상태로 존재하는 자유 염화물 이온으로 분류할 수 있으며 이중 세공용액에 존재하는 염화물 이온이 철근부식

* Corresponding author

Tel : 061-380-8681 Fax : 061-381-9100

E-mail : archiso@damyang.ac.kr

에 직접적인 영향을 미치게 된다. 따라서 콘크리트 내 철근 부식을 억제하거나 방지하기 위해서는 콘크리트 내 염화물의 고정화량을 증대시켜 철근 부식에 직접 영향을 미치는 세공용액 중의 염화물 이온 농도를 낮춰야할 뿐 아니라 콘크리트 내 염화물의 고정화량과 세공용액 내 염화물 이온의 거동을 직접 평가할 수 있어야 한다. 이 같은 필요에 의해 시멘트 경화체 내 세공용액을 추출하여 화학적 분석에 의한 염화물 이온의 거동과 염화물 고정화량을 평가하는 방법이 제안되고 있다. 세공용액 분석은 콘크리트 내부의 내구성 저하요인의 거동을 직접적으로 파악할 수 있는 화학 시험 방법으로 Longuet⁴⁾에 의해 최초로 제안되어 Diamond⁵⁾과 Page⁶⁾에 의해 개량된 방법으로 미국과 유럽, 일본 등에서 염해와 알칼리골재반응 등 콘크리트 내구성 관련 연구에 활발하게 활용되고 있다. 그러나 국내의 경우 세공용액 추출과 분석에 의한 콘크리트의 내구성 관련 연구는 고압추출용기 제작 및 분석의 표준화 미비로 연구자가 직접 고압추출용기를 제작하여야 하고 세공용액 추출과 분석의 복잡성 때문에 그리 활발하게 이루어지지 않고 있다. 또한 세공용액 추출을 위한 고압추출용기의 강성(剛性) 및 제작 규모의 제약에 의해 세공용액 추출과 분석이 주로 시멘트 페이스트와 모르타르에 한정되는 점도 세공용액의 분석법에 의한 콘크리트 내구성 관련 연구에 제약이 되고 있다.

그러나 세공용액의 분석은 콘크리트 내 화학 조성 변화를 직접적으로 평가하여 콘크리트의 철근부식 및 성능저하 메커니즘을 구명하기 위한 유력한 수단인 것으로 평가되고 있다⁷⁾.

3. 실험계획 및 방법

3.1 실험개요

본 실험은 해사를 통해 혼입되는 염화물의 시멘트 경화체 내 고정화량을 평가하기 위해 시멘트 페이스트를 대상으로 세공용액의 추출 및 분석을 실시한 것이다. 시멘트 페이스트만을 대상으로 한 것은 콘크리트 내 혼입되거나 침입한 염화물이 비교적 안정한 골재 성분과는 화학적 결합을 일으키지 않고 주로 시멘트 수화물과 반응하며, 고압용기의 강성에 의한 제약으로 인해 콘크리트의 세공용액 추출이 용이하지 않기 때문이다.

3.2 사용재료

3.2.1 시멘트

시멘트는 국내 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였으며, 실험에 사용한 시멘트의 조성 화합물량을 산정하기 위해 XRF(Pw-1480, Philips, Netherland)분석을 실시하여 측정

된 산화물 조성비에 의해 Bogue법으로 C₃A량을 추정하였다. 측정된 시멘트의 산화물 및 추정 C₃A량은 Table 1과 같다.

3.2.2 혼합수

혼합수는 세공용액의 이온농도에 영향을 미치지 않기 위해 이온교환수를 사용하였다.

3.2.3 염화물

혼입 염화물은 NaCl 특급시약을 이용하여 염화물 이온량으로 환산하여 사용하였으며 혼합수에 미리 용해시켜 사용하였다.

3.3 배합

공시체의 배합은 Table 2와 같이 물시멘트비를 55%로 일정하게 하였고, Cl⁻혼입량은 단위 시멘트량 350 kg, 단위 잔골재량 800 kg일 때 잔골재(해사)에 함유된 염화물이 콘크리트에 혼입되는 것으로 산정하였다. 잔골재의 염화물 함유량은 최근 개정된 콘크리트 표준시방서의 잔골재 염화물 함유량 허용치인 절건중량의 0.02%를 기준으로 0.04%, 0.07% 및 거의 제염하지 않은 해사의 염화물 이온 함유량인 0.135%와 다량인 0.27% 6기준으로 하였다.

3.4 공시체 제작 및 양생

공시체는 $\phi 50 \times 100$ mm의 PS bottle을 이용하여 각각 3개씩 밀봉 제작하였으며, 경화시 공시체 내의 블리딩수를 제거하고 공시체 내의 고른 수화를 위해 초기재령 24시간 까지 공시체 회전기를 이용하여 경화시켰다. 밀봉한 공시

Table 1 Characteristics of the ordinary portland cement

| Chemical component | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | Fe ₂ O ₃ | MgO | SO ₃ | K ₂ O | Ig.loss |
|--------------------|------------------|--------------------------------|------|--------------------------------|-----|-----------------|------------------|---------|
| Component ratio(%) | 21 | 6 | 62.1 | 2.8 | 3.5 | 2.1 | 1.2 | 1.7 |

* Predicted content of C₃A by Bogue method : 11.2 %

Table 2 Mix proportions of cement paste

| | Cement (g) | Sand (g) | Water (g, %) | Cl ⁻ percent | | Cl ⁻ addition (g) | Cl ⁻ in mix water (ppm) |
|----|------------|----------|--------------|-------------------------|---------------|------------------------------|------------------------------------|
| | | | | wt% of Sand | wt% of Cement | | |
| P0 | 350 | (800) | 192.5 (55) | 0 | 0 | 0 | 0 |
| P1 | | | | 0.020 | 0.046 | 0.16 | 831 |
| P2 | | | | 0.040 | 0.091 | 0.32 | 1662 |
| P3 | | | | 0.070 | 0.160 | 0.56 | 2909 |
| P4 | | | | 0.135 | 0.309 | 1.08 | 5610 |
| P5 | | | | 0.270 | 0.617 | 2.16 | 11221 |

체는 20±2 °C의 양생실에서 소정의 기간 양생 후 세공용액을 추출하였다. 세공용액 추출은 시멘트의 초기수화가 대부분 이루어진 재령 7일, 28일 및 시멘트 경화체 내의 화학성분들이 안정한 상태를 이루는 재령 49일에 실시하였으며⁶⁾ 이온크로마토그래피를 이용하여 염화물량을 측정하였다.

3.5 세공용액의 추출과 분석

세공용액의 추출은 Barneyback and Diamond⁶⁻⁸⁾, Tritthart⁹⁾에 의해 발표된 고압용기와 유사하게 제작하여 사용하였으며 Fig. 1과 같다.

고압 세공용액 추출용기의 제작에는 SAE 4340합금을 사용하였으며, 모든 부품을 열처리하여 강성을 높였고 특히 실린더의 내부와 상하면, 실린더와 맞닿는 베이스의 표면과 피스톤의 표면은 평탄도 0.0012 mm로 가공한 후 화학적 저항성과 마모저항을 높이기 위해 강성이 높은 크롬도금을 하였다. 세공용액이 추출되는 베이스의 드레인 은 하부판내에서 드레인 측으로 경사를 두어 추출된 세공용액의 유출을 용이하게 하였다. 추출시 실린더 내부의 압력이 누출되지 않도록 하고 화학적으로 불안정한 세공용액이 공기중의 탄산가스와 접촉하지 않고 추출되도록 하기 위해 하부판의 드레인 구경을 세공용액추출 및 보관에 사용되는 1회용 플라스틱 주사기의 구경과 일치하게 가공하였다.

세공용액 추출은 100 ton의 UTM(Shimadzu社, UH-100, Japan)을 사용, 일정한 속도로 서서히 압력을 가하여 5~10 ml 정도의 세공용액을 1회용 플라스틱 주사기를 이용하여 추출하였다. 추출시 고압세공용액의 상부 실린더 내 피스톤과 공시체 사이에 고압에서도 신축력과 강도가 큰 테프론 원반을 사용하여 실린더 내부의 압력이 누출되지 않도록 하였다. 세공용액은 동일 배합의 공시체에서 각기 추출한 3개의 세공용액을 합하여 추출 후 24시간 이내에 분석하였다.

Cl⁻ 농도 분석에는 음이온분석기기인 이온 크로마토그래피(Ion chromatography, 이하 IC라 표기함)를 사용하여 측정하였다. IC는 Dionex사의 DX-100, 분석컬럼에는 IonPac AS4A-SC를 사용하였으며, 일루먼트(Eluent)는 시료여액 내 음이온의 종류와 이온량을 측정을 돕도록 1.8 mM NaCO₃/1.7 mM NaHCO₃로 제조하여 2.0 ml/min 속도로 사용하였다.

IC 분석시 세공용액에는 염화물 외에도 F, SO₄, NO₂ 등 많은 이온이 검출되고 있으며 염화물 측정범위도 0~5000 ppm으로 매우 넓기 때문에, 본 실험에서는 다른 이온의 간섭 영향을 배제하고 정확한 염화물량의 측정을 위해 IC의 염화물 측정 범위를 30 ppm정도로 낮게 조정하였으며 범위 밖의 측정용액은 희석하여 사용하였다. 세공

용액 중의 염화물량은 ppm 단위로 측정하였다.

3.6 중량감소율 측정

세공용액 염화물 농도를 혼합수의 염화물 농도와 직접 비교하여 시멘트 경화체 내 염화물 고정화량을 평가하는 것은 수화과정 중에 반응한 수분량을 고려하지 않은 것이기 때문에 적절치 못하다. 수화과정에서 소비되어 감소한 수분량을 고려하여 세공용액 중의 염화물 농도를 평가하고 고정화량을 정확히 산정하기 위해 세공용액 추출시 같은 배합의 공시체를 105 °C의 건조로 내에서 항량이 될 때까지 건조시켜 세공용액 증발로 인한 건조 전후의 중량 변화로 화학적 결합수가 아닌 세공용액량을 측정하였다.

4. 결과 및 분석

4.1 세공용액 분석 결과

비빔시 별도의 염화물을 혼입하지 않아도 시멘트에는 제조 과정중에 약간의 염화물이 혼입되므로 시멘트에 함유된 염화물이 세공용액 내의 염화물 농도에 미치는 영향을 검토하기 위해 염화물을 혼입하지 않은 시멘트 페이스트 내의 세공용액을 추출하여 IC로 분석하였으며 그 결과는 Table 3과 같다.

Table 3에서와 같이 염화물을 혼입하지 않은 시멘트 페이스트의 재령 7일의 세공용액에는 28 ppm의 염화물이

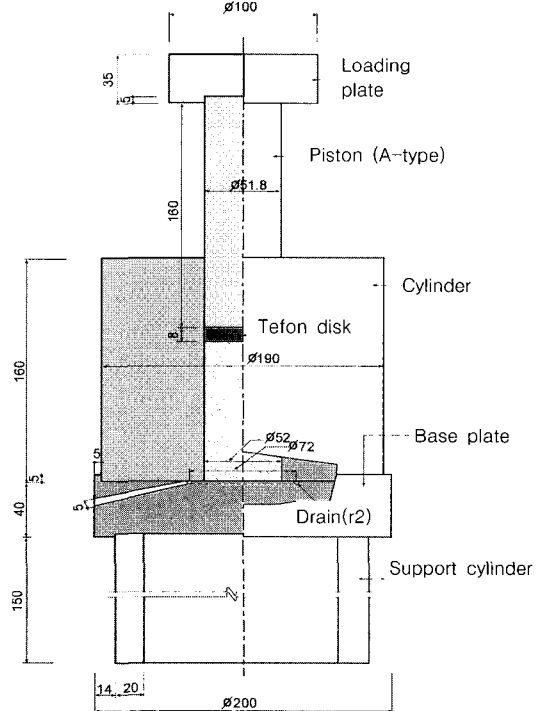


Fig. 1 Apparatus for expression of pore solution from hydrated cement pastes

온이 측정되었으나 수화가 진행됨에 따라 점차 감소하여 재령 28일, 49일에는 각각 10 ppm, 8 ppm의 극히 적은 양의 염화물 이온이 측정되었다.

염화물은 혼입하지 않은 시멘트 경화체에도 염화물이 존재하는 것은 시멘트 원료인 석회석이나 점토에 의해, 혹은 운반과정 중에서 부착된 염분에 의해 소량의 염화물이 함유되어지고 있지만¹⁰⁾ 충분한 시멘트 수화가 이루어지면 극히 작은 값이므로 본 실험에 있어서 염화물을 혼입하지 않은 시멘트 공시체의 세공용액 측정값은 무시하였다.

각 공시체의 재령별 세공용액 중의 염화물 이온 농도를 측정된 결과는 Table 4 및 Fig. 2와 같다.

Table 4 및 Fig. 2에서와 같이 혼입 염화물량이 증가할수록 측정 염화물량도 증가하고 있으나 염화물 혼입량과 세공용액 중의 염화물 이온 농도사이에는 직선적인 비례 관계가 없는 것을 알 수 있다. 즉, P1~P5의 염화물 혼입량이 약 2배씩 증가함에 따라 P1~P4 세공용액 염화물 이온 농도는 재령 49일을 기준으로 2.1~2.5배 증가하여 염화물 혼입량의 증가율과 거의 같았으나 P5의 경우 P4에 비해 4.3배 이상의 큰 증가율을 보이고 있다. 이 같은 큰 폭의 세공용액 내 염화물 이온 농도 증가는 P4의 염화물 이온 혼입량이 시멘트 중량의 0.3%인데 반해 P5의 염화물 혼입량이 시멘트의 염화물 고정화량으로 알려진 시멘트 중량의 0.4%¹¹⁾를 크게 초과한 0.6% 이상의 염화물 이온이 혼입된 결과라 사료된다. 한편 재령에 따른 세공용액 내 염화물 이온 농도는 Fig. 3과 같이 재령이 증가하면서 감소하는 것으로 나타났다. 이는 염화물의 화학적 고정화에 관계하는 C₃A의 수화반응이 대부분 수화초기에 진행되지만 C₂S 및 C₃S의 수화가 진행되면서 증가하는 수화생성물에 흡착되는 염화물량도 증가하기 때문으로 시멘트에 의한 염화물 고정화가 수화도에 의존한다는 竹川¹²⁾의 연구 결과와 일치하고 있다.

Table 5 및 Fig. 3, 4는 세공용액 내 측정 염화물량을 철근부식에 직접적으로 영향을 미치는 자유염화물 즉 고정화 되지 않은 염화물로 보고 혼합수의 농도와 비교한 것이다. Table 5 및 Fig. 3, 4와 같이 수화반응이 거의 진

행된 재령 49일의 경우 혼입된 염화물의 고정화율은 90~64%였으며, 이중 시멘트 중량의 0.3%이하의 염화물이 혼입된 P1~P4의 혼입량에 대한 고정화율은 83~90%였다.

재령에 따른 혼입 염화물에 대한 고정화율은 시멘트 중량의 0.046%의 염화물이 혼입된 P1의 경우 재령 7일에 82%, 재령 49일에 90%로 재령 49일에 대한 수화초기인 재령 7일의 고정화율은 약 91%였다. 이 같은 경향은 염화물 이온이 시멘트 중량의 0.3% 이하인 P2~P4도 유사하여 재령 49일에 대한 재령 7일의 고정화율 89.1~93.5%이나 염화물 이온 혼입량이 시멘트 중량의 0.617%인 P5의 경우 77%로 크게 낮아졌다.

시멘트 페이스트의 세공용액 내 염화물 이온 농도와 혼합수의 염화물 이온 농도 비교로 산정된 고정화되지 않은

Table 3 Analysis of pore solution(Non Cl addition)

| Type | Cl ⁻ concentration (ppm) | | | |
|------|-------------------------------------|-----|------|------|
| | Cl ⁻ in mix water | 7 d | 28 d | 49 d |
| P0 | 0 | 28 | 10 | 8 |

Table 4 Analysis of pore solution(ppm)

| Type | Cl ⁻ in mix water | Cl ⁻ concentration | | |
|------|------------------------------|-------------------------------|------|------|
| | | 7 d | 28 d | 49 d |
| P1 | 831 | 153 | 123 | 84 |
| P2 | 1662 | 249 | 191 | 180 |
| P3 | 2902 | 588 | 383 | 370 |
| P4 | 5610 | 1444 | 1055 | 933 |
| P5 | 11221 | 5723 | 4852 | 4034 |

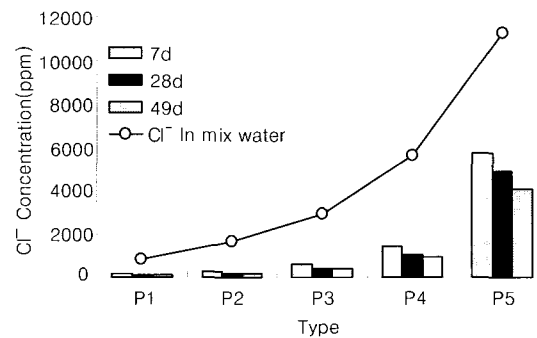


Fig. 2 Cl⁻ concentration of cement paste

Table 5 Test results of free chloride in pore solution relate with mix water content(Paste series)

| Type | Cl ⁻ addition | | | Cl ⁻ concentration in pore solution | | | | | | Bound Cl ⁻ , percent by Cl ⁻ addition in mix water | | |
|------|--------------------------|---------------|-------------------|--|------|------|--|-----|-----|--|-----|-----|
| | Wt% of sand | Wt% of cement | In mix water, ppm | Determination (ppm) | | | Unbound Cl ⁻ , percent by Cl ⁻ addition in mix water | | | 7d | 28d | 49d |
| | | | | 7d | 27d | 49d | 7d | 28d | 49d | | | |
| P1 | 0.020 | 0.046 | 831 | 153 | 123 | 84 | 18 | 15 | 10 | 82 | 85 | 90 |
| P2 | 0.040 | 0.091 | 1662 | 249 | 191 | 180 | 15 | 12 | 11 | 85 | 88 | 89 |
| P3 | 0.070 | 0.160 | 2902 | 588 | 383 | 370 | 20 | 13 | 13 | 80 | 87 | 87 |
| P4 | 0.135 | 0.309 | 5610 | 1444 | 1055 | 933 | 26 | 19 | 17 | 74 | 81 | 83 |
| P5 | 0.270 | 0.617 | 11221 | 5723 | 4852 | 4034 | 51 | 43 | 36 | 49 | 57 | 64 |

염화물비는 재령 49일의 경우 P1~P5이 각각 10%, 11%, 13%, 17%, 36%로 염화물 혼입량이 증가할수록 고정화되지 않는 염화물량도 증가하였다.

4.2 세공용액 내 염화물 이온 농도에 의한 고정화량 산정

전향에서 고찰한 바와 같은 세공용액 내 염화물 이온농도와 혼합수 내 염화물 이온 농도와의 직접적인 비교에 의해 염화물 고정화량을 산정하는 경우 수화반응 과정에서 화학적 결합수로 소모되어 감소한 수량을 고려하지 않은 것으로 이에 의한 염화물 고정화량을 산정하는 것은 적절하지 못하다¹³⁾. 따라서 시멘트 경화체 내 염화물 고정화량의 정확한 산정을 위해서는 혼합수의 염화물 이온 농도와 세공용액 내 염화물 이온 농도와의 직접적인 비교보다 수화과정에서 소비되어 감소한 수분량을 고려한 실제 세공용액 중의 수분량에 대한 염화물 이온 농도를 측정하

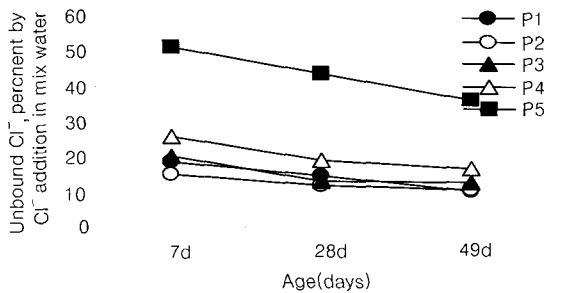


Fig. 3 Chloride content results against the mixing water concentration

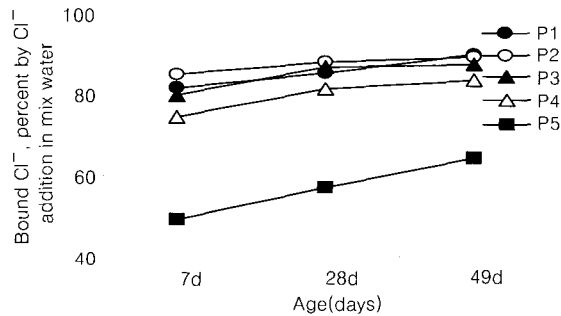


Fig. 4 Chloride bound rate against the mixing water concentration

여야 하며, 이를 위해 세공용액 추출시 같은 배합의 밀봉 공시체를 수화반응이 어느 정도 진행한 재령 49일에 105℃의 건조로 내에서 항량이 될 때까지 건조시켜 세공용액 증발로 인한 건조전후의 중량변화로 화학적 결합수가 아닌 세공용액량을 측정하였다. 증발수량으로 측정되는 세공용액량은 공시체 5개의 평균값으로 산정하였으며 이를 시멘트량과의 비율로 나타낸 결과가 Table 6의 3열이다. Table 6에서와 같이 증발수량으로 측정된 세공용액량은 시멘트 중량의 35.2~36%였다.

증발수량으로 측정된 세공용액량을 기준으로 세공용액에 용해된 염화물량을 배합시 혼합수에 용해된 총염화물량에 대한 비율로 나타낸 것이 Table 6의 4열이다. 즉 배합시의 물시멘트비가 55%였으나 수화과정에서 화학적 결합수로 감소한 수량을 고려한 물시멘트비가 Table 6의 3열이므로 이를 기준으로 하여 혼입된 총염화물중 고정화되지 않은 염화물량을 산정한 것이 Table 6의 4~5열이다. Table 6의 6, 7열 및 Fig. 5는 염화물 총혼입량에서 고정화되지 않은 비율인 4, 5열의 값을 제한 것으로 각각 시멘트중량 및 염화물 총혼입량에 대한 고정화율을 나타내고 있다.

Table 6 및 Fig. 5와 같이 염화물 혼입량이 시멘트 중량의 0.046~0.16%로 비교적 적은 P1~P3의 경우 염화물 고정화율이 91.8~93.5%에 이르나 염화물 혼입량이 시멘트 중량의 0.3%인 P4의 경우 89.1%로 낮아지며, 시멘트 중량에 대해 0.617%의 염화물이 혼입된 P5는 혼입된 염화물 중 77%만이 고정화되는 것으로 나타났다. 이 같은 결과로 염화물 혼입량이 증가할수록 시멘트에 의한 고정화율이 감소하며 보통포틀랜드 시멘트의 염화물 고정화율로 알려진 시멘트 중량 0.4% 이상의 염화물이 혼입될 경우 고정화율도 급격히 감소함을 알 수 있다. 한편 콘크리트 내 염화물 고정화에 직접적으로 관계하는 시멘트 중량에 대한 염화물 고정화율은 혼입량에 따라 0.043~0.475%로 나타났다. 이 중 시멘트 중량에 대해 0.091% 이상의 염화물 이온이 혼입될 경우 염화물 혼입량이 2배씩 증가함에도 염화물 고정화율은 1.7~1.8배 증가하고 있어 시멘트 중량에 대한 고정화율도 혼입량이 증가할수록 낮아짐을 알 수 있다. 이 같은 결과로부터 시멘트 중량의 0.16%

Table 6 Ratio of bound and unbound chlorides (49 days)

| Type | Cl addition | | Evaporable water (wt % of cement) | Unbound Cl | | Bound Cl | |
|------|-------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|----------------|---------------------|----------------|
| | In mix water, ppm | Cl percent by weight of Cement(%) | | Wt % of Cl addition | Wt % of cement | Wt % of Cl addition | Wt % of cement |
| P1 | 831 | 0.046 | 35.2 | 6.5 | 0.003 | 93.5 | 0.043 |
| P2 | 1662 | 0.091 | 35.3 | 6.9 | 0.006 | 93.1 | 0.085 |
| P3 | 2902 | 0.16 | 35.4 | 8.2 | 0.013 | 91.8 | 0.147 |
| P4 | 5610 | 0.309 | 36.0 | 10.9 | 0.034 | 89.1 | 0.275 |
| P5 | 11221 | 0.617 | 35.2 | 23.0 | 0.142 | 77.0 | 0.475 |

의 염화물 이온이 혼입될 경우 즉 단위시멘트량 350 kg/m³, 단위잔골재량 800 kg/m³의 배합에서 잔골재 절건 중량의 0.07%의 염화물 이온이 혼입될 경우 시멘트에 의해 혼입된 염화물의 90% 이상이 고정화될 수 있음을 알 수 있다. 다량의 염화물을 혼입한 P5의 경우 최대 고정화율이 시멘트 중량의 0.48%로 보통포틀랜드 시멘트의 평균적인 염화물 고정화량으로 알려진 시멘트 중량의 0.4%를 초과하고 있다. 이는 본 실험에 사용된 시멘트의 C₃A량이 11.2%로 시멘트의 염화물 고정화량을 0.4%라 보고한 Richarts⁴⁾의 실험에 사용한 시멘트의 C₃A량인 8%보다 많기 때문이며 小林¹⁵⁾의 연구결과와도 일치하고 있다.

시멘트 중량에 대한 혼입 염화물의 고정화 및 미고정화 비율을 나타낸 Fig. 6으로부터 염화물 혼입량이 증가함에 따라 시멘트 중량에 대한 염화물 고정화율은 증가하지만 고정화되지 못하고 세공용액 중에 남아있는 염화물의 절대량도 크게 증가함을 나타내고 있다.

한편 Table 5와 같이 세공용액 내 염화물 이온 농도와 혼합수 내 염화물 이온 농도와 직접적인 비교에 의해 염화물 고정화량을 산정시 재령 49일의 경우 염화물 고정화율이 64~90%였으나, Table 6과 같이 수화반응 과정에서 화학적 결합수로 소모되어 감소한 수량을 고려하여 염화물 고정화량을 산정할 경우 염화물 고정화율이 93.5~77%로 증가하였다. 이 같은 차는 염화물 혼입량이 적은 P1의 경우 약 4%였으나 염화물 혼입량이 증가할수록 고정화율의 차이도 증가하여 P5의 경우 수화반응 과정에서 화학적 결합수로 소모되어 감소한 수량을 고려하지 않음

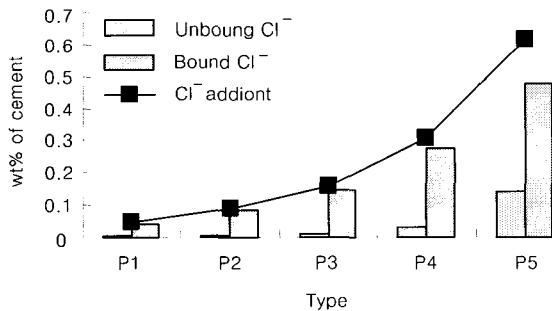


Fig. 5 Ratio of bound and unbound chlorides (49 days)

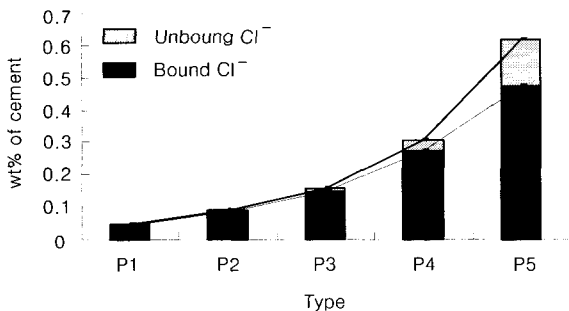


Fig. 6 Compare unbound Cl⁻ with bound Cl⁻ (49 days)

면 염화물 고정화율이 실제보다 17% 정도 저평가 될 수 있음을 나타내고 있다.

5. 결 론

개정된 콘크리트 표준시방서에 허용된 양의 염화물 이온 및 제염되지 않은 해사를 잔골재로 사용할 경우 콘크리트 배합시 혼입될 염화물 이온의 거동과 고정화율을 평가하기 위해 시멘트 페이스트 내 세공용액을 추출하여 분석한 실험을 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

1) 세공용액 내 염화물 이온 농도는 혼입 염화물 이온량이 시멘트 중량의 0.046~0.309%로 비교적 적은 경우 염화물 혼입량이 약 2배씩 증가함에 따라 재령 49일을 기준으로 2.1~2.5배 증가하여 염화물 혼입량의 증가율과 거의 같았으나 염화물 이온 혼입량이 0.617%로 보통포틀랜드 시멘트의 고정화율 이상의 염화물이 혼입될 경우 0.309%의 염화물이 혼입된 것에 비해 4.3배 이상의 큰 증가율을 보이고 있다.

2) 재령에 따른 세공용액 내 염화물 이온 농도는 수화진행에 따라 수화생성물에 흡착되는 염화물량의 증가로 재령이 증가하면서 감소하는 것으로 나타났다.

3) 세공용액 내 측정 염화물량을 고정화 되지 않은 염화물로 보고 혼합수의 농도와 비교할 경우 재령 49일의 고정화율은 64~90%였고 재령에 따른 고정화율은 P1~P4의 경우 재령 49일에 대한 재령 7일의 고정화율이 89~95%이나 P5의 경우 77%로 크게 낮아졌다.

4) 증발수량으로 측정된 세공용액량을 기준으로 시멘트 내 염화물 고정화율을 산정한 결과 염화물 혼입량이 시멘트 중량의 0.046~0.16%로 비교적 적은 P1~P3의 경우 염화물 고정화율이 91.8~93.5%에 이르나 염화물 혼입량이 시멘트 중량의 0.3%인 P4의 경우 89.1%로 낮아지며, 시멘트 중량에 대해 0.617%의 염화물이 혼입된 P5는 혼입된 염화물 중 77%만이 고정화되었다.

5) 시멘트 중량에 대한 염화물 고정화율은 혼입량에 따라 0.043~0.475%로 나타났다. 이 중 시멘트 중량에 대해 0.091% 이상의 염화물 이온이 혼입될 경우 염화물 혼입량이 2배씩 증가함에도 염화물 고정화율은 1.7~1.9배 증가하고 있어 시멘트 중량에 대한 고정화율도 혼입량이 증가할수록 낮아졌다.

6) 염화물 혼입량이 증가함에 따라 염화물의 고정화율은 증가하지만 고정화되지 못하고 세공용액 중에 남아있는 염화물의 절대량도 크게 증가하였다.

7) 세공용액 분석을 통해 시멘트의 염화물 고정화량을 산정할 경우 수화반응 과정에서 화학적 결합수로 소모되어 감소한 수량을 고려하지 않으면 염화물 고정화율이 실제보다 4~17% 정도 저평가 될 수 있으므로 세공용액 내

염화물 이온 농도와 혼합수 내 염화물 이온 농도와의 직접적인 비교에 의한 염화물 고정화량 산정은 적절치 않음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(2001-1-3100-004-3) 지원으로 수행되었으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Nagatki S., Otsuki N., and Wee T. H., Nakashita K., "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.
2. 과학기술처, "해사활용기술연구(I)," 1992.
3. 한국콘크리트학회, "콘크리트 표준시방서," 1999.1.
4. Longuet P., Burglen L., and Zelwer A., "La Phase Liquide du Ciment Hydrate, Revue des Matériaux du Constructions et des Travaux Publics," *Cements et Betons*, Vol. 676, 1973, pp.35~41.
5. Mitsunori Kawamura, Obada A. Kayyali, and Haque M. N., "Effect of a Flyash on Pore Solution Composition in Calcium and Sodium Chloride-Bearing Mortars," *Cement and Concrete Research*, Vol. 18, 1988, pp.763~773.
6. Diamond S. and Barneyback R. S., "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. Page C. L. and Vennesland, "Pore Solution Composition and Chloride Binding Capacity of Silica-fume Cement Pastes," *Materials and Structures*, Vol. 16, No. 91, 1983, pp.19~25.
8. 文獻調査委員會, "細孔溶液分析による塩化物の挙動に関する最近の研究," *コンクリート工学*, Vol. 9, No.5, 1991, pp.72~75.
9. Tritthart J., "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.
10. Stewart, C. E., "Consideration for Repairing Salt Damaged Bridge Decks," *ACI Materials Journal*, Vol. 72, No. 12, pp.685~713, 1975. 12.
11. 小林豊治 外, *コンクリート構造物の耐久性診断シリーズ3, 鉄筋腐蝕の診断*, 森北出版株式會社, 1993. pp.55.
12. 竹田博彦, 石田哲也, "化學結合と電氣拘束に基づくセメント硬化体中の塩化物イオン固定化性狀," *コンクリート工學年次論文報告集*, Vol. 22, No. 1, 2000.
13. Rasheeduzzafar, Ehtesham Hussain S., and Al-Saadoun S. S., "Effect of Tricalcium Aluminate Content of Cement on Chloride Binding and Corrosion of Reinforcing Steel in Concrete," *ACI Materials Journal*, Vol. 89, No. 1, 1992, pp.3~12.
14. Richartz W., "Die Bindung von Chlorid bei der Zementerhatung," *Zement-kalk-Gips*, Nr.10, 1969, pp.447~456.
15. 宇野 祐一, 小林 一輔, "鹽化ナトリウムの混入がモルタルの諸性狀に及ぼす影響," *コンクリート工學年次論文報告集*, 12-1, 1990, pp.465~470.

요 약

개정된 콘크리트 표준시방서에 허용된 양의 염화물 이온 및 제염되지 않은 해사를 잔골재로 사용할 경우 콘크리트 배합시 혼입될 염화물 이온의 거동과 고정화율을 평가하기 위해 시멘트 페이스트 내 세공용액을 추출하여 분석한 실험을 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 재령에 따른 세공용액 내 염화물 이온 농도는 수화 진행에 따라 수화생성물에 흡착되는 염화물량의 증가로 재령이 증가하면서 감소하는 것으로 나타났으며, 세공용액 내 측정 염화물량을 고정화 되지 않은 염화물로 보고 혼합수의 농도와 비교할 경우 재령 49일의 고정화율은 64~90%였다.
2. 증발수량으로 측정된 세공용액량을 기준으로 시멘트 내 염화물 고정화율을 산정한 결과 염화물 혼입량이 시멘트 중량의 0.046~0.16%로 비교적 적은 P1~P3의 경우 염화물 고정화율이 91.8~93.5%에 이르나 염화물 혼입량이 시멘트 중량의 0.3%인 P4의 경우 89.1%로 낮아지며, 시멘트 중량에 대해 0.617%의 염화물이 혼입된 P5는 혼입된 염화물 중 77%만이 고정화되었다.
3. 시멘트 중량에 대한 염화물 고정화율은 혼입량에 따라 0.015~0.475%로 나타났다. 이 중 시멘트 중량에 대해 0.091% 이상의 염화물 이온이 혼입될 경우 염화물 혼입량이 2배씩 증가함에도 염화물 고정화율은 1.7~1.8배 증가하고 있어 시멘트 중량에 대한 고정화율도 혼입량이 증가할수록 낮아졌다.
4. 염화물 혼입량이 증가함에 따라 염화물의 고정화율은 증가하지만 고정화되지 못하고 세공용액 중에 남아있는 염화물의 절대량도 크게 증가하였다.

핵심용어 : 세공용액, 염화물, 고정화율