

해수 콘크리트에 대한 수중불분리혼화제와 방청제의 효과에 관한 연구

강현주[†] · 이경희 · 조인성* · 한형섭*

명지대학교 무기재료공학과

*동남기업 (주)

(2002년 10월 1일 접수; 2002년 10월 16일 승인)

The Effect of Antiwashout Admixture and Corrosion Inhibitor on the Seawater Concrete

Hyun-Ju Kang[†], Kyung-Hee Lee, In-Sung Cho* and Sub-Hyung Han*

Department of Ceramics Myongji University, Yongin 449-728, Korea

170-5 Hahwagye-ri, Bukbang-Myun, Hongchun-Gun, Kangwon-Do 250-885, Korea

(Received October 1, 2002; Accepted October 16, 2002)

초 록

본 논문에서는 수중불분리혼화제와 수중불분리혼화제+방청제를 병용(1 type)한 혼화제를 사용하여 콘크리트의 slump flow, 탁도, pH, 방청효과, 블리딩, 압축강도의 특성을 분석하였다. 그 결과 slump flow, 탁도, pH, 압축강도등 콘크리트의 물리적인 특성에서는 차이가 없었으나 부식촉진시험결과 수중불분리혼화제만을 사용한 콘크리트와 방청제를 병용(1 type)하여 사용한 것의 방청율이 큰 차이를 나타내었으며, 수중불분리혼화제만을 사용하였을 경우 5.4%, 방청제와 병용하여 사용하였을 경우 0.07%로 방청제를 병용(1 type)하여 사용한 콘크리트의 내부식성이 높게 나타났다.

ABSTRACT

In this paper, the slump flow of the concrete, suspension, pH, corrosion effect, bleeding and the characteristics of compressive strength were analyzed using antiwashout underwater admixture and antiwashout underwater agent+corrosion inhibitor mixed admixtures(1type). The results showed that there were no rare differences in physical properties but in the results of rapid corrosion tests there were lots of corrosion inhibitor ratio differences between concrete using only antiwashout underwater admixture and the corrosion inhibitor mixed(1type). In the case of only antiwashout underwater admixture 5.4%, the case corrosion inhibitor mixed(1type) 0.07%, the Antiseawater of the concrete which uses the Corrosion Inhibitor Mixed(1type) appeared highly.

Key words : Antiseawater, Suspension, Antiwashout admixture, Antiwashout underwater concrete

1. 서 론

최근 들어 해수중, 혹은 해양환경 등 열악한 환경 하에서 콘크리트 대형 구조물의 건설이 늘어나고 있어 콘크리트 구조물의 부식이 큰 문제로 대두되고 있다.

특히 우리나라에서도 철근 부식 억제 효과가 있는 것으로 평가받고 있는 철근 콘크리트용 방청제의 사용이 영종도 신공항 공사, 부산의 메트로 시티공사, 가덕 항만기 지공사등 SOC 공사를 위주로 점차 일반화하고 있는 추세에 있다.

이와 마찬가지로 수중불분리 콘크리트의 수요량도 한강의 교량 보수공사를 시작으로 증가하고 있는 추세이며

부산 광안대교 공사, 호남선 복복선 공사, 남해안 일주도로 공사등 교량에서의 수중 불분리 콘크리트 공사가 진행되었다.

해수 중에서의 콘크리트는 유해이온과의 반응으로 인하여 강도 저하가 콘크리트의 열화로 일어나는 경향을 나타내었고 이는 시멘트 조성광물중의 silicate 화합물의 수화반응 생성물의 하나인 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 해수중의 SO_4^{2-} , Mg^{2+} 이온과 반응하여 gypsum과 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 를 생성함으로써 콘크리트의 조직구조를 열화 시키기 때문이다.¹⁻⁴⁾

한편, 최근에는 강모래의 고갈로 인하여 해사의 사용량이 폭발적으로 증가 추세에 있고, 해사중의 염화물의 불완전한 세척으로 인하여 철근의 부식 발생이 매우 우려되고 있다. 또 해양개발이 활발해지면서 해상, 해안 및 해변에 설치되는 교량, 방파제 등과 같은 콘크리트 구조물의 경우 구조물 외부로부터 침투되는 해수성분의 영향으로 인하여 콘크리트 내부에 묻힌 철근의 부식이 촉진되

[†]Corresponding author : Hyun-Ju Kang

E-mail : khj-282@hanmail.net

Tel : +82-62-573-1616 Fax : +82-62-573-8685

고 부피가 팽창되어 이 팽창 압력으로 콘크리트 구조물의 균열, 박리 등과 같은 열화현상이 나타남으로써 구조물이 치명적인 손상을 받고 있다.^{4,7)}

그러나 해양 구조물 공사에서 수중불분리 콘크리트의 염해에 대한 영향^{8,9)}에 대해서는 검토가 거의 이루어지지 않고 있는 실정이다.

따라서 본 연구의 목적은 해수 중에서의 수중불분리 콘크리트의 염해에 대한 메카니즘의 규명과 이에 대한 대비책의 수립, 현장의 사용성을 고려하여 수중불분리 콘크리트와 방청제를 1 type으로 실용화에 기여하며 해전 해양구조물에서의 설계자료로 제공하는데 그 목적이 있다.

2. 실험방법

2.1. 사용재료

시멘트는 국내 H사의 일반 포틀랜드시멘트를 사용하였고 굵은골재 비중은 2.67, 잔골재의 비중은 2.49의 재료를 사용하였다. 굵은 골재와 잔골재의 조립율은 각각 7.44, 2.50이었다. 수중불분리혼화제(이하 AUA라 함)는 기존에 사용되고 있는 국내 D사 제품(FLOWMIX WATERCON)을 사용하였고 본 연구의 중심인 1 type 수중불분리 혼화제(이하 AUCA라 함)는 변형된 수중불분리혼화제에 방청 성능을 첨가한 재료를 사용하였다. AUCA에 사용된 증점제로는 methyl cellulose계(Fig. 1)의 HPMC(Mw 50,000), HPEC(Mw 100,000)를 혼용하여 사용하였으며, 유동화제는 나프탈렌계와 직접 합성한 멜라민유동화제를 사용하였다. 그 외에도 비이온실리콘계 소포제, 조강제 등을 사용하였으며, 염분용액은 KS F 2561에 의해 Table 1과 같

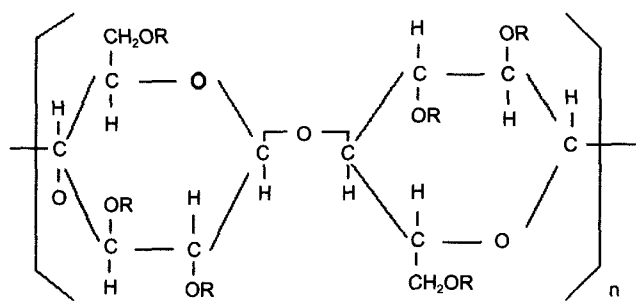


Fig. 1. Chemical structure of methyl cellulose.

Table 1. Composition of Artificial Seawater (g/L)

Materials	Weight (g)
NaCl	24.5
MgCl ₂ · 6H ₂ O	11.1
Na ₂ SO ₄	4.1
CaCl ₂	1.2
KCl	0.7

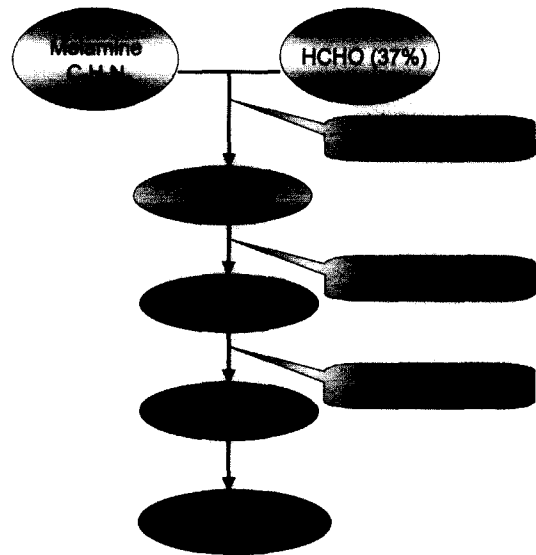


Fig. 2. Reaction process of melamine superplasticizer.

은 농도로 제작하였다. 실험에 사용된 방청제는 국내 D사에서 제조한 방청제(FLOMIX-A.C.A)를 사용하여 실험하였다.

2.2. 시험항목

2.2.1. 블리딩 시험

KS F 2424의 콘크리트의 블리딩시험방법에 의하여 시험하였으며, 수중불분리혼화제와 수중불분리+방청제의 사용량을 0, 0.5, 1, 2.6 kg/m³로 변화시켜 각각의 블리딩율을 측정하였다.

2.2.2. 플로우 경시변화

작업성 실험을 위하여 슬럼프콘 제거후 즉시, 30초, 1, 3, 5, 20, 30, 40, 60, 90분후의 flow 경시변화를 측정하였다.

2.2.3. pH 및 탁도측정

1000 ml 비이커에 800 ml의 물을 채우고 500 g의 콘크리트를 10등분하여 조용히 자동낙하하도록 투입 후 비이커에 있는 물을 600 ml를 채취하여 pH와 탁도를 측정하였다.

2.2.4. 응결시간 측정

응결시험은 KS F 2436에 의하여 실시하였다.

2.2.5. 압축강도 시험

압축강도는 KS 2405에 의하여 실시하였으며 압축강도 용몰드제작은 기중용과 수중용으로 제작하였다. 수중몰드제작은 φ10×20 cm의 원통형 몰드를 수심 50 cm가 유지될 수 있는 용기 중에 넣은후 수심이 50 cm가 되도록 물을 가득 채운 후 수면 위로부터 가만히 낙하시켜 몰드를 채운다. 이와 같은 방법으로 제작 후 수중양생과 인공해수양생을 병행하여 7, 28, 91일, 6개월 강도를 측정하였다.

Table 2. Mix Proportion of Antiwashout Underwater Concrete

	G _{max} (mm)	Slump Flow (cm)	W/C (%)	s/a (%)	Unit weight (kg/m ³)							
					W	C	S	G	Admixture(kg/m ³)			
									Antiwashout Under water Agent	Superpla- sticizer	AE	Corrosion Inhibitor
CCI	25	12	49.06	47	157	314	878	1021	-	1.6	3.2	3.9 (liquid)
AUA	25	48	50	40	220	440	643	994	2.6	8.8	-	-
AUCA	25	50	49.32	40	217	440	646	999	2.6	8.8	-	-

*CCI : Concrete + Corrosion Inhibitor.

Table 3. Mix Proportion of Antiwashout Underwater Concrete

	G _{max} (mm)	Slump Flow (cm)	W/C (%)	s/a (%)	Unit weight (kg/m ³)								Bleeding ratio (%)
					W	C	S	G	Admixture(kg/m ³)				
									Antiwashout Underwater Agent	Superplasticizer			
										0		3.9	
AUA	25	-	50	40	220	440	643	994		0.5			0.6
										1		8.8	0
										2.6			0
										0			4.0
AUCA	25	-	49.3	40	217	440	646	999		0.5			0.8
										1		8.8	0
										2.6			0
										0			0

2.2.6. 부식촉진시험

부식촉진시험은 KS F 2561 규격에 따라 시험하여 부식율을 측정하였다.

3. 실험결과

3.1. 블리딩

수중불분리 콘크리트(0, 0.5, 1, 2.6 kg/m³ 사용)와 수중 불분리+방청제(0, 0.5, 1, 2.6 kg/m³ 사용)의 사용량을 변화

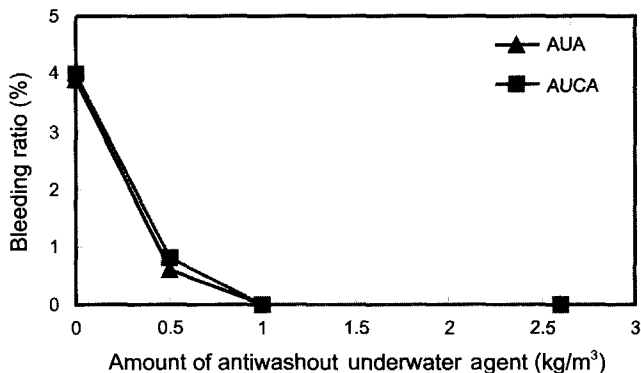


Fig. 3. Relationship between bleeding ratio and amount of antiwashout underwater agent.

시켜 각각의 블리딩율을 측정한 결과 수중불분리콘크리트와 수중불분리 + 방청제 모두 사용량 1 kg/m³일 때 블리딩율이 "0%"으로 나타났다. 사용량이 0.5 kg/m³까지는 변형 수중불분리혼화제의 블리딩율이 높았으나 사용량이 1 kg/m³ 이상 증가하면서 기존의 수중불분리혼화제와 같게 블리딩이 "0%"으로 나타나는 것을 알 수 있었다.

3.2. 응결시간

Table 2의 배합비로 실험하여 응결시간을 측정하였다. 그 결과 Fig. 4와 같이 일반콘크리트 + 방청제, 수중불분리 콘크리트 + 방청제, 수중불분리콘크리트의 순으로 응결 시간이 지연되었다. 일반적으로 수중불분리 혼화제로 사

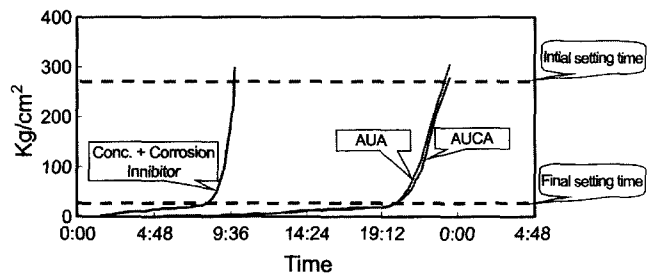


Fig. 4. Relationship between setting time and amount of antiwashout underwater agent.

용되는 증점제가 시멘트의 응결을 지연시키는 성능을 가짐으로 일반콘크리트 보다 응결이 지연되는 것으로 판단된다. 초기에는 수중불분리콘크리트 + 방청제가 응결이 약간 늦었으나 시간이 흐를수록 약간 빨라지기 시작했는데, 이는 수중불분리콘크리트 + 방청제 내에 조강성 재료 사용에 의한 영향으로 판단된다.

3.3. Flow 경시변화측정

플로우 경시변화측정결과 즉시, 5분, 40분, 60분 90분에 서 AUA는 38, 50, 50, 49, 48 cm, AUCA는 40, 52, 52, 51.1, 50 cm로 AUA, AUCA 모두 플로우가 증가하다가 60분 부터는 다소 감소하는 것으로 나타났으며, AUCA를 사용한 것이 전체적인 플로우가 조금 높게 나타났다. 그 이유는 AUA에 비해 상대적으로 수중불분리혼화제의 사용량이 적음으로 증점제의 양도 줄어들어 콘크리트의 점성이 약간 떨어져 플로우가 조금 높게 나타난 것으로 사료된다.

3.4. 탁도측정

AUA와 AUCA의 첨가량에 따른 탁도 측정결과 사용량

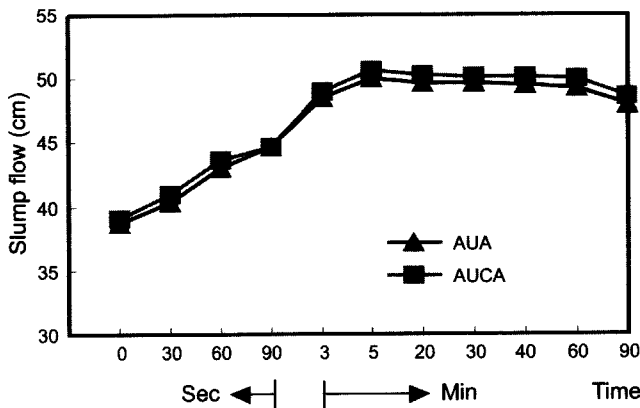


Fig. 5. Relationship between slump flow over time and amount of antiwashout underwater agent.

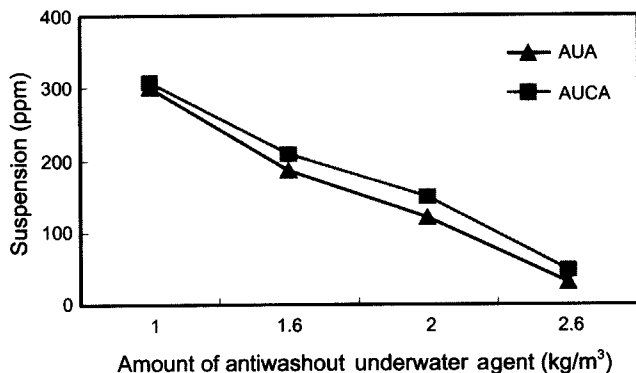


Fig. 6. Relationship between suspension over time and amount of antiwashout underwater agent.

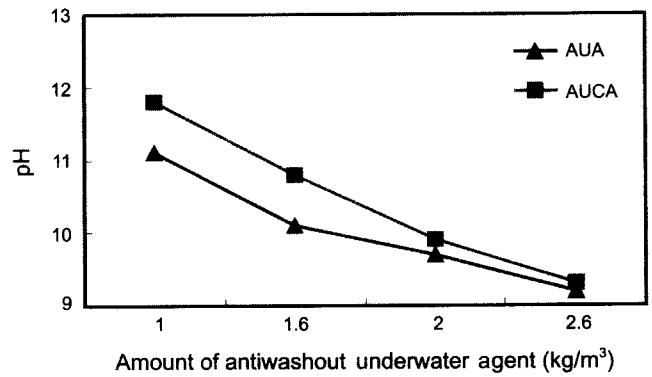


Fig. 7. relationship between pH and amount of antiwashout underwater agent.

이 증가할수록 탁도는 감소하는 것으로 나타났으며, AUA와 AUCA의 탁도가 각각 30, 45 ppm으로 AUCA를 첨가한 것이 약간 높게 나타났다. 그러나 대한토목학회(150 ppm)는 물론 일본토목학회의 규정에 적합한 것으로 나타났으며, 45 ppm도 상당히 낮은 수치로 판단된다.

3.5. pH

pH 측정결과 AUA, AUCA 모두 Fig. 7에서 나타난 바와 같이 사용량의 증가에 따라 감소하는 현상을 나타냈으며 AUCA가 대체적으로 pH가 약간 높게 나타났다. AUA, AUCA 모두 사용량이 증가할수록 pH가 낮아지고 있는데 이는 사용량이 증가함에 따라 물에 용출되는 시멘트의 양이 감소하여 나타나는 현상으로 판단된다. Fig. 6의 탁도 측정에서도 볼 수 있었듯이 AUCA가 시멘트의 용출량이 약간 많은 관계로 pH가 전반적으로 높게 나타난 것으로 판단되며 수중불분리혼화제 사용량이 2 kg/m³, 2.6 kg/m³일때는 AUA가 pH 9.7, 9.2였으며, AUCA가 pH 9.9, 9.3으로 거의 차이가 없음을 알 수 있었다. 대한 토목학회 규정은 pH 12 이하이다.

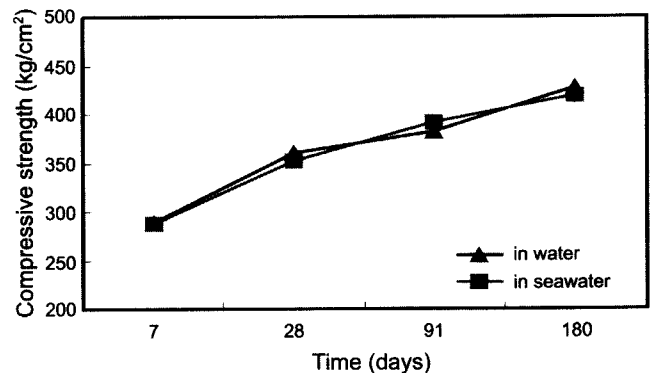


Fig. 8. Compressive strength of concrete add to corrosion Inhibitor (liquid).

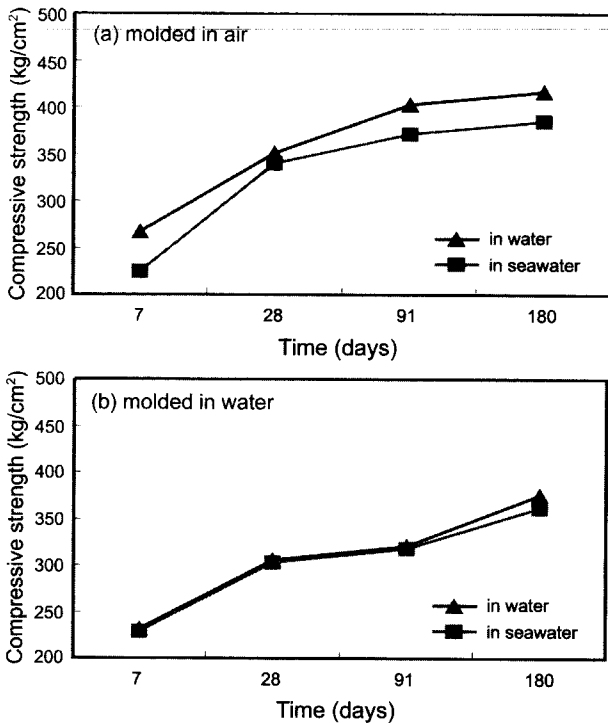


Fig. 9. Compressive strength of concrete with AUA(2.6 kg/m³).

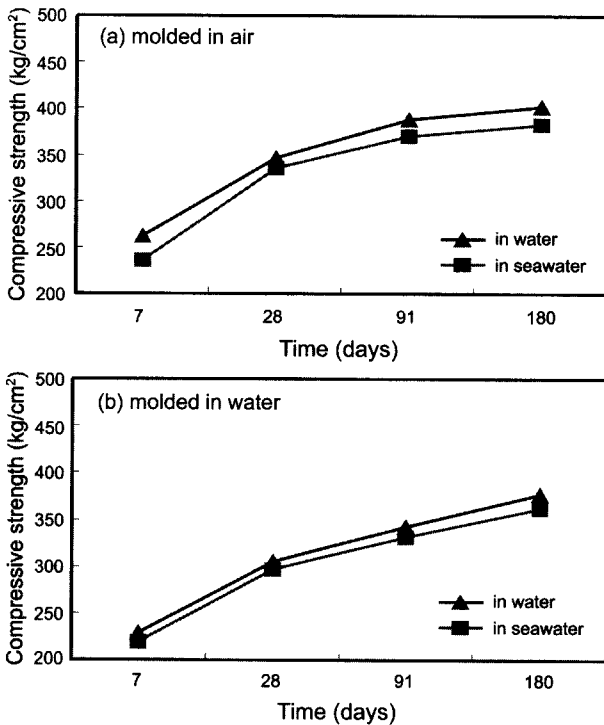


Fig. 10. Compressive strength of concrete with AUCA(2.6 kg/m³).

3.6. 압축강도

콘크리트 시험체를 수중양생과 해수양생을 병행하여 재령 7일, 28일, 91일에서의 압축강도를 측정하였다. 그 결

과 Figs. 8, 9, 10에서 볼 수 있듯이 일반콘크리트에 비해 수중불분리 콘크리트의 초기 강도가 적게 나타났으나 재령이 경과할수록 강도가 점점 증가하여 일반콘크리트와 비슷하거나 조금 높은 강도값을 나타내었다. 대체적으로 수중양생이 해수양생보다 강도가 약간 높았으며 Figs. 9, 10에서 보는 것과 같이 수중불분리콘크리트에서의 수중양생, 기건양생에서의 압축강도 비는 큰 차이를 보이지 않았으며 수중/기중 압축강도비는 80% 이상이 됨을 알 수 있었다.

3.7. 방청효과

부식정도를 확실히 보기 위하여 성형체를 인공해수에 보관하였다. 부식촉진시험결과 Table 4와 같았다. Table 4는 콘크리트내의 철근을 발취하여 KS F 2561 부속서 2

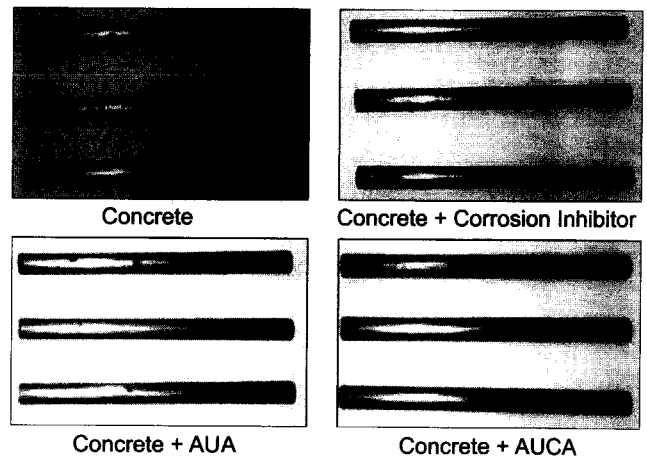


Fig. 11. Photograph of rapid corrosion test resulted.

Table 4. Rapod Corrosion Test

	Corrosion ratio (%)	Average Corrosion ratio (%)
Concrete	5.7	13.9
	21.3	
	10.5	
	18.2	
Concrete + Corrosion Inhibitor	0.27	0.8
	0.3	
	0.4	
	2.3	
Concrete + AUA	3.7	5.4
	8.3	
	2.3	
	7.1	
Concrete + AUCA	0.07	0.07
	0	
	0	
	0	

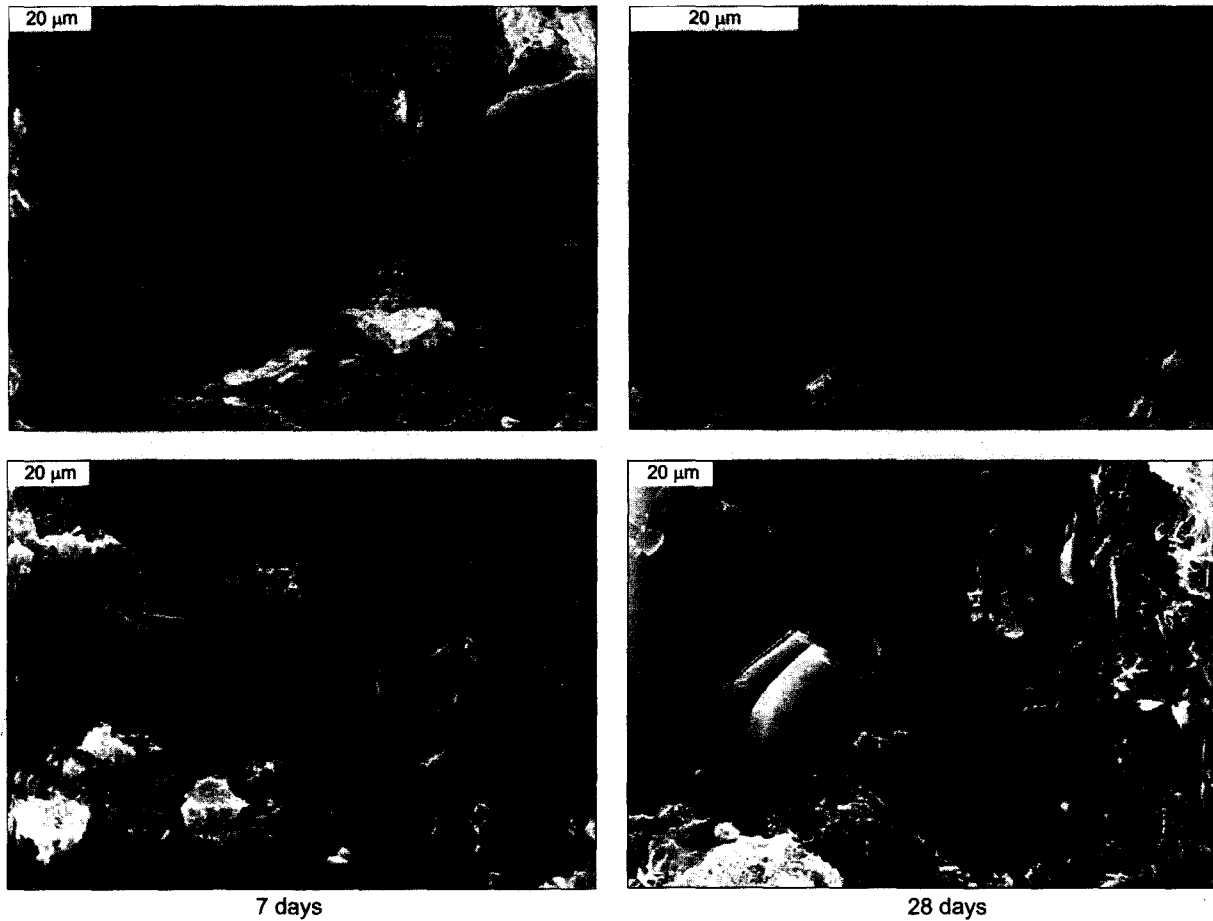


Fig. 12. SEM of concrete with AUA(2.6 kg/m³) and AUCA(2.6 kg/m³).

에 나와 있는 방법으로 실험한 결과이다. 시험결과 일반 콘크리트의 부식율이 13.9%, 수중불분리혼화제만을 첨가한 콘크리트 철근의 부식율이 5.4%, 일반콘크리트에 방청제만 첨가한 콘크리트 철근의 부식율이 0.8%, 수중불분리혼화제와 방청제를 병용한 콘크리트의 철근의 부식율이 0.07%로 나타났다. Fig. 11은 콘크리트 속에서 발체한 철근을 촬영한 사진이다. 그 결과 일반 콘크리트 > 수중불분리혼화제 > 방청제 > 수중불분리+방청제 순으로 부식이 되는 것을 유관으로도 명확히 확인할 수 있었다. 일반+방청제는 철근콘크리트용방청제의 부식촉진시험규정인 방청율 95% 이상에 적합한 것으로 나타났으며, 수중불분리 + 방청제는 거의 녹이 발생하지 않는 것으로 나타났다.

3.8. SEM 분석

AUA와 AUCA를 사용하여 제작한 콘크리트의 수화진행 정도를 관찰하기 위하여 재령 7, 28일의 SEM 관찰결과를 Fig. 12에 나타내었다. AUA를 첨가한 콘크리트는 재령 7일에서 에트링가이트가 존재하는 것을 볼 수 있었

으며, 재령 28일에서는 수중불분리혼화제에 사용된 증점제에 의한 지연현상으로 에트링가이트가 남아 있지만 상당부분이 모노설페이트로 전이된 것을 볼 수 있었다. AUCA를 첨가한 콘크리트는 재령 7일에서 에트링가이트가 존재하나 상당히 많은 부분이 에트링가이트에서 모노설페이트로 전이되는 것을 볼 수 있었으며, 재령 28일에서는 거의 모든 부분이 모노설페이트로 전이되었고, Ca(OH)₂의 생성이 활발해진 것을 볼 수 있었다. AUA 보다 AUCA를 첨가한 것이 수화가 빨리 진행된 이유는 수중불분리혼화제에 사용된 증점제의 지연현상을 AUCA에 사용된 방청제의 조강성분이 촉진시켜주기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

기존 수중불분리혼화제의 단점을 보완하여 수중불분리 콘크리트와 방청제를 병용(1 type)하여 사용을 실용화하기 위한 목적으로 일반콘크리트 + 방청제, 수중불분리혼화제, 수중불분리혼화제 + 방청제의 기초적인 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 재령 7일, 28일, 91일, 6개월의 압축강도는 7일, 28일 강도에서는 수중불분리 + 방청제가 수중불분리 혼화제 보다 약간 낮게 나타났으나 91일 이후 강도에서는 증가하는 것을 알 수 있었고, 수중/기중 압축강도비는 80% 이상이었다.

2. 블리딩수는 수중불분리콘크리트 1 kg/m², 수중불분리 + 방청제 1 kg/m² 사용에서 0%로 나타났다.

3. Flow 경시변화는 시간이 경과할수록 증가하는 것으로 나타났으며, 수중불분리혼화제가 50 cm, 수중불분리 + 방청제가 52 cm로 약간 높게 나타났다.

4. 탁도와 pH는 서로 상관 관계가 있는 것으로 나타났으며 탁도가 낮을수록 pH가 떨어지는 현상을 볼 수 있었다.

5. 부식촉진시험결과 일반콘크리트+방청제는 방청제 규정에 적합하게 나타났으며 수중불분리혼화제만을 쓴 콘크리트의 부식율을 5.4%로 높게 나타났다. 그에 반하여 수중불분리+방청제는 0.07%로 거의 부식이 되지 않음을 알 수 있었다.

6. SEM 분석결과 수중불분리혼화제와 방청제를 병용(1 type)하여 사용한 콘크리트가 수중불분리혼화제만을 사용한 콘크리트 보다 수화반응이 빨리 진행됨을 알 수 있었다.

결과적으로 본 논문의 기초실험을 통한 분석결과 수중 불분리혼화제의 단독사용(2.6 kg/m²) 보다는 수중불분리+방청제(2.6 kg/m²)의 사용이 상대적으로 좋음을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. K. Torii, "Deterioration of Concrete due to Calcium Chloride Attack(in Jpn.)," *JCA Proceedings of Cement & Concrete*, **49** 720-25 (1995).
2. K. S. Han, "A Study on the Development of Ocean Cement," *Cement Symposium*, **15** 33-9 (1987).
3. S. E. Hussain, "Influence of Sulfates on Chloride Binding in Cements," *Cem. Conc. Res.*, **24** [1] 8-24 (1994).
4. B. H. Oh and Y. K. Cho, "A New Method on the Prediction of Corrosion Resistance of Reinforced Concrete Using Accelerated Potentiometric Corrosion Method," *J. Kor. Conc. Soc.*, **8** [5] 201-09 (1996).
5. F. Yamaji, "Fundamental Studies on Properties of Mortar in Seawater(in Jpn.)," *JCA Proceedings of Cement & Concrete*, **19** 233-36 (1965).
6. S. Goto, "Confluence of Chloride in Fresh Concrete(in Jpn.)," *Cement & Concrete(encyclopaedia)*, The cement association of Japan, 206-8 (1996).
7. J. Tritthaarat, "Chloride Binding in Cement," *Cement and Concrete Research*, **19** 586-94 (1989).
8. H. Y. Moon, S. S. Kim, T. S. Ahn, S. T. Lee and J. P. Kim, "Assessment on the Seawater Attack Resistance of Anti-washout Underwater Concrete," *J. Kor. Conc. Soc.*, 683-88 (2001).
9. H. Y. Moon, J. C. Kim, J. H. Yoo and J. J. Yi, "A Study on the Properties of Underwater Concrete Using various Anti-washout Admixtures," *J. Kor. Conc. Soc.*, 267-70 (1998).
10. H. SEKI, "Antiwashout Agent," *Concrete Journal*, **24** [8] p.86-90.
11. S. Diamind, "Chloride Concentrations in Concrete Pore Solutions Resulting from Calcium and Sodium Chloride Admixtures," *Cement, Concrete and Aggregate*, **8** [2] 97-102 (1986).
12. H. S. Choi, "Ocean Development and Cement(in Kor.)," *J. Kor. Cement*, **102** [3] 33-7 (1986).
13. M. A. Mustafa and K. M. Yusof, "Atmospheric Chloride Penetration into Concrete in Semitropical Marine Environment," *Cement and Concrete Research*, **24** [4] 56-61 (1994).
14. B. H. Oh, B. S. Jang, S. Y. Jang and D. G. Park, "A Study on the Prediction of Corrosion of Steel in Concrete Exposed to Seawater," *J. Kor. Conc. Soc.*, 411-14 (1999).
15. M. Takeuchi, "Diffusion(in Jpn.)," *Cement & Concrete J. Jpn. Cement Soc.*, 198-200 (1996).
16. S. K. Cho, "An Experimental Study on the Optimal Mix Proportion for Antiwashout Underwater Concrete," *J. Kor. Conc. Soc.*, **8** [5] 179-87 (1996).