

# 고로 슬래그 시멘트 페이스트 내 자유염화물량과 물가용성 염화물량 평가에 관한 연구

## A Study on the Evaluation of the Water-soluble Chloride Content and Free-chloride Content in Blast Furnace Slag Cement Pastes

조영국\*

Jo, Young-Kug

소승영\*\*

So, Seung-Young

### Abstract

The purpose of this paper is to compare free-chloride content with water-soluble chloride in blast furnace cement(BSC) paste. The content of free-chloride in cement paste measured by pore solution analysis and water-soluble chloride measured by ASTM. The result of this study are as follows :

1. The concentration of chloride ion in pore solution of BSC-solidified matrix is almost as low as 43~71% compared to that of OPC-solidified matrix containing the same chloride content in cement paste.
2. The binding capacity of specimens, OPC P1~P5, are 93.5~77%, but the binding capacity of specimens, BSC P1~P5 are 97.1~86.1 %, which is to be as high as 2~9.1% compared to OPC containing the same chloride content.
3. In terms of water-soluble chloride content in BSC paste are 15~31.7 percent of chloride addition but free-chloride content in pore solution are 2.9~13.9 percent of chloride addition. The free-chloride content in pore solution is 19.3~43.8 percent lower for the water-soluble chloride content in cement paste.

키워드 : 고로슬래그 시멘트, 세공용액, 자유염화물, 물가용성 염화물, 전염화물, 염화물 고정화

Keywords : blast furnace slag cement, pore solution, free-chloride, water-soluble chloride, acid-soluble chloride, chloride binding

## 1. 서론

철근콘크리트 구조물의 내구성 개선을 위한 지속적인 연구에도 불구하고 최근에는 염해에 의한 콘크리트 성능저하 문제가 사회적 관심사로 부각되고 있다. 이는 충분히 제염되지 않은 해사 사용의 급증과 해수에 접하는 해안 구조물의 증가에 따라 콘크리트 중의 보강철근이 염화물 이온에 의해 부식되어 철근콘크리트의 성능이 조기에 저하되는 피해가 예상되기 때문이다. 피복 콘크리트가 중성화되지 않은 일반적인 경우 보강철근을 피복하고 있는 콘크리트의 높은 pH에 의해 보강철근의 부동태막을 유지하며 부식을 방지할 수 있지만 보강철근에 염화물이 작용할 경우 피복 콘크리트의 pH가 11 이상을 유지하여도 철근이 부식하게 된다<sup>1)</sup>. 콘크리트 내의 염화물은 골재에 함유되어 배합시부터 콘크리트에 혼입되거나 제설제 또는 해수나 염화물을 함유한 폐수에 접할 경우 외부로부터 염화물이 콘크리트에 침투한 후 확산하여 콘크리트

내에 존재하게 되며, 이러한 염화물은 콘크리트 내에서의 확산과정을 통해 종국적으로 철근에 도달하여 보강철근을 부식시키게 된다. 그러므로 염화물 이온에 의한 콘크리트 중의 보강철근부식 억제제를 위해서는 콘크리트 중의 염화물 이온 확산을 억제하고 시멘트 수화물에 의한 고정화율을 높여 세공용액 중의 자유염화물 이온 농도를 낮춰야한다. 이 중 콘크리트 투과성을 낮춰 염화물 이온의 확산을 억제하기 위한 다양한 연구가 이루어져 고로슬래그에 의한 시멘트 페이스트의 밀실화 효과가 많은 연구자들에 의해 보고되고 있다<sup>2-7)</sup>. 이들 연구의 대부분은 고로슬래그 치환시 시멘트 페이스트의 밀실화에 의한 철근부식억제 효과이며 고로슬래그 치환에 의한 염화물 고정화량 및 세공용액 내 염화물 이온 농도 저하 효과에 대한 연구는 아직 미흡한 실정이다.

한편 콘크리트 내 보강철근 부식에 미치는 염화물의 영향을 평가하기 위해서는 콘크리트 내 염화물 총함유량과 고정화량 및 보강철근 부식에 영향을 미치는 자유염화물(Free chloride)량의 정확한 평가가 선행되어야 한다. 이 중 콘크리트 내 총염화물 함유량은 각국에서 규준을 제시하여 분말시료로 측정하고 있으나 고정화량 및 자유염화물량의 정확한

\* 정희원, 청운대학교 건축공학과 조교수, 공학박사  
 \*\* 정희원, 전북대학교 건축도시공학부 조교수, 공학박사  
 공업기술연구원

평가 기준은 아직 제시되지 못하고 있다. 물론 각국 기준에 의해 물가용성 염화물(Water-soluble chloride)량의 측정이 이루어지고 있으나 Arya<sup>8)</sup> 등은 물가용성 염화물과 자유염화물을 구별하여 세공용액 내에 존재하는 염화물을 자유염화물로 정의하고 자유염화물이 철근부식에 직접적인 영향을 미친다고 주장하였다.

본 연구는 기지(既知)의 염화물량을 함유한 고로 슬래그 시멘트 페이스트 내 전염화물 및 물가용성 염화물 함유량을 ASTM 기준<sup>9)</sup>에 의해 측정하고, 자유염화물량을 세공용액 분석을 통해 측정한 것으로 이를 통해 고로 슬래그 시멘트 내 자유염화물과 물가용성 염화물의 관계 및 고로 슬래그 시멘트에 의한 염화물 고정화량을 평가하여 염화물에 의한 보강 철근의 부식방지 및 억제에 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 사용재료

#### 1) 시멘트

시멘트는 국내 시판용 보통 포틀랜드 시멘트(OPC) 및 고로슬래그 시멘트(BSC)를 구입하여 사용하였으며, 시판용 고로슬래그 시멘트의 고로슬래그 치환율은 44.5%이다. 실험에 사용한 각 시멘트의 조성 화합물량은 XRF(Pw-1480, Philips, Netherland)로 분석을 실시하여 측정하였으며 그 결과는 표 1과 같다.

표 1. 시멘트의 산화물 조성 (%)

구분	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	FeO <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	Ig.loss
OPC	20.6	5.6	62.5	3.2	2.3	2.1	1.7
BSC	27	11.4	50.6	2	3.2	2.5	1.9

#### 2) 혼합수

혼합수는 시멘트 공시체내의 염화물 농도에 영향을 미치지 않기 위해 이온교환수를 사용하였다.

#### 3) 염화물

각각의 혼입된 염화물 이온량은 NaCl로 환산하여 사용하였으며, 배합시 NaCl 특급시약을 혼합수에 미리 용해시켜 사용하였다.

### 2.2 배합

공시체의 배합은 표 2와 같이 물시멘트비를 55%로 일정하게 하였고 Cl<sup>-</sup> 혼입량은 최근 개정된 콘크리트 표준시방서<sup>10)</sup>의 잔골재 염화물 이온 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% 염화물이 단위 시멘트량 350kg, 잔골재량 800kg일 경우 콘크리트에 혼입되는 염화물량을 시멘트의 중량비로 산정하여 혼입하였다.

표 2. 배합표

	시멘트 (g)	잔골재 (g)	물 (g,(%))	Cl <sup>-</sup> 혼입량			
				잔골재 중량비 (%)	시멘트 중량비 (%)	Cl <sup>-</sup> 혼입량 (g)	배합수의 Cl <sup>-</sup> 농도 (ppm)
P0	350	800	192.5 (55)	0.000	0.000	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

### 2.3 공시체 제작 및 양생

세공용액 추출 및 분말시료 채취용 공시체는 ø50×100 mm의 PS bottle을 이용하여 각각 3개씩 밀봉 제작하였으며, 경화시 공시체 내의 블리딩수를 제거하고 공시체 내의 고른 수화를 위해 초기재령 24시간까지 공시체 회전기를 이용하여 경화시켰다. 밀봉한 공시체는 20±2℃의 양생실에서 시멘트의 초기수화가 대부분 이루어진재령 49일까지 양생 후 세공용액 추출과 분말시료를 채취하였다.

### 2.4 세공용액의 추출과 분석

세공용액의 추출은 Barneyback and Diamond<sup>11)</sup>, Tritthart<sup>12)</sup>에 의해 발표된 고압용기와 유사하게 제작하여 사용하였으며, 100ton UTM(Shimadzu社, UH-100, Japan)을 사용, 일정한 속도로 서서히 압력을 가하여 5-10ml 정도의 세공용액을 1회용 플라스틱 주사기를 이용하여 추출하였다. 세공용액은 동일 배합의 공시체에서 각기 추출한 3개의 세공용액을 합하여 추출 후 24시간 이내에 분석하였다.

Cl<sup>-</sup> 농도 분석에는 음이온분석기인 이온 크로마토그래피(Ion chromatography, 이하 I.C라 표기함)를 사용하여 측정하였다. I.C는 Dionex사의 DX-100, 분석컬럼에는 IonPac AS4A-SC를 사용하였으며, 일루먼트(Eluent)는 시료여액 내 음이온의 종류와 이온량을 측정을 돕도록 1.8mM NaCO<sub>3</sub>/1.7mM NaHCO<sub>3</sub>로 제조하여 2.0ml/min 속도로 사용하였다.

I.C. 분석시 세공용액에는 염화물 외에도 F, SO<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub> 등 많은 이온이 검출되고 있으며 염화물 측정범위도 0~5000ppm으로 매우 넓기 때문에, 본 실험에서는 다른 이온의 간섭 영향을 배제하고 정확한 염화물량의 측정을 위해 I.C의 염화물 측정 범위를 30ppm정도로 낮게 조정하였으며 범위 밖의 측정용액은 희석하여 사용하였다. 세공용액 중의 염화물량은 ppm 단위로 측정하였다.

### 2.5 중량감소를 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. 따라서 수화과정에서 소비되어 감소한 수분량을 고려하여 세공용액 중의 염화물 농도를 평가하고 고정화량을 정확히 산정하기 위해 세공용액 추출시 같은 배합

의 공시체를 105℃의 건조로 내에서 항량이 될 때까지 건조시켜 세공용액 증발로 인한 건조 전후의 중량변화로 화학적 결합수가 아닌 세공용액량을 측정하였다.

**2.6 분말시료 채취 및 전처리**

소정의 기간 양생된 공시체는 20mm 비트날을 사용하는 탁상용 드릴을 이용하여 분말시료를 채취한 후 No.20 체로 걸러 규준에 적합한 분말시료를 채취하였다. 탁상용 드릴을 이용하여 분쇄시 채취된 분말시료가 대표성을 갖도록 표면에서 50mm 이상 3곳에서 충분한 양을 채취한 후 대기 중에서 24시간 이상 자연건조한 것을 분말시료로 하였다. 물가용성 염화물 측정은 ASTM규준에 의거 채취한 분말시료 10g을 넣은 삼각플라스크에 이온교환수 50ml를 부어 잘 섞은 다음 황화물의 영향을 제거하기 위하여 과산화수소수(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)를 약 3ml 정도 첨가하였다. 추출액의 증발에 의한 염화물의 농도 변화를 막기위해 시계접시로 덮어 5분간 가열한 다음, 대기 중에 24시간 방치하여 염화물 추출이 최대로 될 수 있도록 하였다.

전염화물 측정은 ASTM규준에 의거 채취한 분말시료 10g을 넣은 삼각플라스크에 미리 섞어 놓은 이온교환수 75ml와 묽은 질산용액(50% HNO<sub>3</sub>)을 용매로 염화물을 추출하였다. 물가용성 염화물 추출시와 같이 황화물의 영향을 제거하기 위하여 과산화수소수(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)를 약 3ml정도 첨가하고 용액이 열은 황색을 나타낼 때까지 시계접시로 덮고 수초간 가열하였다.

각각의 염화물 추출 용액은 여과장치(Filtering assemble)를 이용하여 여과한 후(이하 시료여액이라 함), 전위차적정장치를 이용하여 염화물량을 측정하여 시료 내 염화물량을 정량화 하였다.

**2.7 분말시료 내 염화물이온량 측정**

공시체의 분말시료는 규준에 따라 전처리 과정 후, 시료여액 내의 염화물량을 전위차적정장치(Ion selective electrodes)로 측정하였다. 전위차 적정을 위한 기기는 Orion 950, 염화물 측정용 이온 선택성 전극봉(Ionplus combination, Ion selective electrode, 9617BN)으로 구성되며, 시료여액의 염화물 농도를 측정하기 위해 이온 세기 조절액인 SIA(5M NaNO<sub>3</sub>)와 간섭발생시 사용되는 이온세기 조절액인 CISA(HNO<sub>3</sub> + 15g NaBrO<sub>3</sub>)용액을 사용하였다.

**2.8 분말시료 내 염화물 이온량의 계산**

ASTM 규준에 따라 추출 및 측정된 가용성 염화물량은 규준의 (1)식에 따라 염화물량을 시료의 중량에 대한 백분율로 산정한 후 규준에 따라 시멘트 페이스트 내 시멘트 백분율을 곱하여 시멘트 중량에 대한 염화물 이온 함유량을 산정하였다.

$$Cl-(\%) = \frac{3.5453[(V1 - V2)N - 0.10]}{W} \quad (1)$$

- 여기서 V1 : 샘플적정에 사용된 0.05N AgNO<sub>3</sub>의 부피(ml)
- V2 : 공시험에 사용된 0.05N AgNO<sub>3</sub>의 부피(ml)
- W : 샘플의 무게
- N : 0.05N AgNO<sub>3</sub>의 Factor
- 0.10 : 첨가된 NaCl의 등가상수(2.0ml×0.05N)

**3. 실험 결과 및 분석**

**3.1 세공용액 분석 결과**

**1) 세공용액 내 자유염화물량**

각 공시체의 세공용액 중의 염화물 이온 농도를 측정된 결과는 표 3 및 그림 1과 같다.

표 3. 세공용액 중의 Cl<sup>-</sup> 농도

공시체	Cl <sup>-</sup> 혼입량		세공용액 내 Cl <sup>-</sup> 농도 (ppm)	
	시멘트 중량에 대한 Cl <sup>-</sup> 혼입량(%)	배합수의 Cl <sup>-</sup> 농도(ppm)	OPC	BSC
P1	0.046	831	84	36
P2	0.091	1662	180	107
P3	0.160	2902	370	262
P4	0.309	5610	933	607
P5	0.617	11221	4034	2179

표 3 및 그림 1에서와 같이 OPC, BSC 모두 혼입 염화물량이 증가할수록 측정 염화물량도 거의 같은 폭으로 증가하였으나 염화물 혼입량이 어느 한도를 초과할 경우 측정염화물량이 큰 폭으로 증가하였다. 즉 P1~P4의 염화물 혼입량이 약 2배씩 증가함에 따라 OPC, BSC의 P1~P4 세공용액 염화물 이온 농도는 각각 2.1~2.5배, 2.3~3배

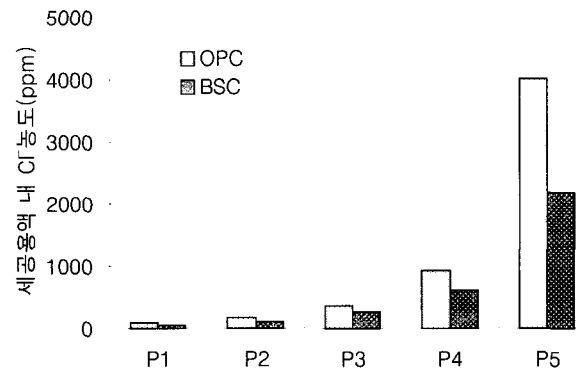


그림 1. 세공용액 내의 Cl<sup>-</sup> 농도

증가하여 염화물 혼입량의 증가율과 큰 차가 없었으나 P5의 경우 P4에 비해 OPC는 4.3배, BSC는 3.6배 이상의 큰 증

가을을 보이고 있으며, OPC의 증가율이 BSC에 비해 큼을 알 수 있다. OPC P5의 세공용액 내 염화물 이온 농도가 큰 쪽으로 증가한 것은 P4의 염화물 이온 혼입량이 시멘트 중량의 0.3%인데 반해 P5의 염화물 혼입량이 시멘트의 염화물 고정화량으로 알려진 시멘트 중량의 0.4%<sup>13)</sup>를 크게 초과한 0.6% 이상의 염화물 이온이 혼입된 결과라 사료된다.

한편 BSC의 세공용액 내 염화물 이온 농도는 염화물 혼입량이 동일한 OPC 세공용액 내 염화물 이온 농도의 43~71%로 낮게 측정되어 고로슬래그 치환시 시멘트 경화체 세공용액 내 염화물 이온 농도를 크게 낮출 수 있고 보강철근 부식 억제에도 큰 영향을 줄 수 있음을 보여주고 있다.

표 4는 세공용액 내 측정 염화물량을 철근부식에 직접적으로 영향을 미치는 자유염화물 즉 고정화 되지 않은 염화물로 보고 혼입수의 농도와 비교한 것이다. 표 4와 같이 혼입된 염화물의 고정화율은 OPC가 90~64%, BSC가 96~81%로 BSC가 OPC에 비해 염화물 고정화율이 4~17% 더 높았다.

표 4. 세공용액 중의 Cl<sup>-</sup> 농도

공시체	배합수 내 Cl <sup>-</sup> 혼입량 (ppm)	세공용액 내 Cl <sup>-</sup> 농도 (ppm)		혼입된 염화물의 미고정화율 (%)		혼입된 염화물의 고정화율 (%)	
		OPC	BSC	OPC	BSC	OPC	BSC
P1	831	84	36	10	4	90	96
P2	1662	180	107	11	6	89	94
P3	2902	370	262	13	9	87	91
P4	5610	933	607	17	11	83	89
P5	11221	4034	2179	36	19	64	81

시멘트 페이스트의 세공용액 내 염화물 이온 농도와 혼입수의 염화물 이온 농도 비교로 산정된 고정화되지 않은 염화물, 즉 철근부식에 관여하는 자유염화물량의 비율은 염화물 혼입량이 증가함에 따라 OPC의 경우 10, 11, 13, 17, 36, BSC의 경우 4, 6, 9, 11, 19%로 증가하였으나 증가율은 BSC가 OPC에 비해 훨씬 낮았다.

## 2) 세공용액 내 염화물 이온 농도에 의한 고정화량 산정

전항에서 고찰한 바와 같은 세공용액 내 염화물 이온 농도와 혼입수 내 염화물 이온 농도와 의 직접적인 비교에 의해 염화물 고정화량을 산정하는 경우 수화반응 과정에서 화학적 결합수로 소모되어 감소한 수량을 고려하지 않은 것으로 이에 의한 염화물 고정화량을 산정하는 것은 적절하지 못하다<sup>14)</sup>. 따라서 증발수량 측정으로 세공용액량을 산정하였으며, 증발수량 측정은 공시체 5개의 평균값으로 산정하였다. 측정된 증발수량을 공시체 시멘트량과의 비율로 나타낸 결과 표 5의 5열이다. 표 5에서와 같이 증발수량으로 측정된 세공용액량은 시멘트 중량의 35.2~39.4%였다. 증발수량으로 측정된 세공용액량을 기준으로 세공용액에 용해된 염화물량을 배합시 혼입수에 용해된 총염화물량에 대한 비율로 나타낸 것이 표 5의 6열이다. 즉 배합시의 물시멘트비가 55%였으나 수화과정에서 화학적 결합수로 감소한 수량을 고려한 물시멘트비가 표 5의 5열이므로 이를 기준으로 하여 혼입된 총염화물 중 고정화되지 않은 염화물량을 산정한 것이 표 5의 6~7열이다. 표 5의 8~9열은 염화물 총혼입량에서 고정화되지 않은 비율인 6~7열의 값을 제한한 것으로 각각 시멘트중량 및 염화물 총혼입량에 대한 고정화율은 나타내고 있다.

표 5과 같이 OPC의 경우 염화물 혼입량이 시멘트 중량의 0.046~0.16%로 비교적 적은 P1~P3의 염화물 혼입량에 대한 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.

BSC의 경우 P1~P4의 염화물 혼입량에 대한 고정화율이 92.6~97.1%이며, OPC에서 고정화율이 77%로 급격히 낮아진 P5의 고정화율도 86.1%로 OPC에 비해 높은 고정화율을 보이고 있다. 전체적으로 BSC의 염화물 고정화율은 염화물 혼입량이 동일한 OPC에 비해 2~9.1% 높게 나타나 해사 등에 의

표 5. 혼입염화물에 대한 고정화, 미고정화된 염화물 비율

공시체	Cl <sup>-</sup> 혼입량		증발수량 (시멘트 중량에 대한 비율, %)	미 고정화 Cl <sup>-</sup> 량		고정화한 Cl <sup>-</sup> 량		
	배합수의 Cl <sup>-</sup> 농도 (ppm)	시멘트 중량비(%)		Cl <sup>-</sup> 혼입량에 대한 비율 (%)	시멘트 중량비(%)	Cl <sup>-</sup> 혼입량에 대한 비율 (%)	시멘트 중량비(%)	
P1	OPC	831	0.046	35.2	6.5	0.003	93.5	0.043
	BSC			36.4	2.9	0.001	97.1	0.045
P2	OPC	1662	0.091	35.3	6.9	0.006	93.1	0.085
	BSC			37.3	4.4	0.004	95.6	0.087
P3	OPC	2902	0.16	35.4	8.2	0.013	91.8	0.147
	BSC			37.8	6.2	0.040	93.8	0.150
P4	OPC	5610	0.309	36.0	10.9	0.034	89.1	0.275
	BSC			37.6	7.4	0.023	92.6	0.286
P5	OPC	11221	0.617	35.2	23.0	0.142	77.0	0.475
	BSC			39.4	13.9	0.086	86.1	0.531

해 염화물이 혼입될 경우 철근부식에 관여하는 세공용액 중의 자유염화물 이온량을 효과적으로 감소시킬 수 있음을 확인할 수 있었다. 또한 염화물이 시멘트 중량에 대해 0.617%로 많이 혼입된 P5에서 BSC의 염화물 고정화율이 OPC에 비해 훨씬 높은 것은 고로슬래그에 의해 염화물 고정화 능력(Chloride binding capacity)이 훨씬 향상된 것임을 나타내고 있다.

한편 표 5 및 그림 2와 같이 콘크리트 내 염화물 고정화에 직접적으로 관계하는 시멘트 중량에 대한 OPC의 염화물 고정화율은 혼입량에 따라 0.043~0.475%였으며, BSC는 0.045~0.531%로 나타났다. 이 중 시멘트 중량에 대해 0.091% 이상의 염화물 이온이 혼입될 경우 염화물 혼입량이 2배씩 증가함에도 염화물 고정화율은 OPC, BSC 모두 1.7~1.9배 증가하고 있어 시멘트 중량에 대한 고정화율의 절대량은 증가하지만 고정화율은 혼입량이 증가할수록 낮아짐을 알 수 있다.

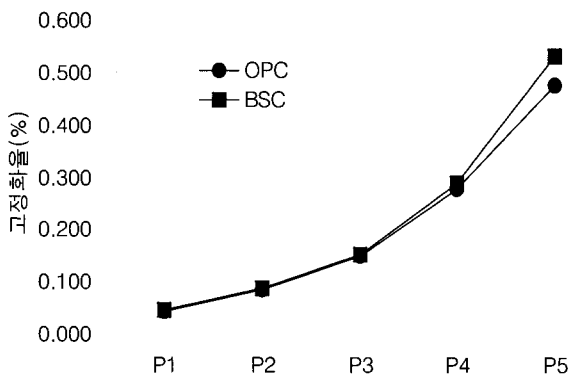


그림 2. 혼입염화물의 시멘트 중량에 대한 고정화율

### 3.2 분말시료 분석 결과

#### 1) 전염화물 측정 결과

표 6은 시멘트 페이스트 공시체 내 전염화물량을 ASTM 규준에 의거하여 측정된 결과이다.

표 6. 시료중량 및 시멘트 중량에 대한 전염화물량

시멘트 중량에 대한 Cl- 혼입량 (%)	시료 중의 전염화물량 (%)		시멘트 중량에 대한 전염화물량 (%)		Cl- 혼입량에 대한 측정량의 비율 (%)		
	OPC	BSC	OPC	BSC	OPC	BSC	
P1	0.046	0.0278	0.0327	0.043	0.050	93.5	108
P2	0.091	0.0598	0.0646	0.093	0.100	102	109
P3	0.16	0.0973	0.1077	0.151	0.167	94.4	104
P4	0.309	0.1954	0.2010	0.303	0.311	98.1	100
P5	0.617	0.3884	0.3995	0.602	0.619	97.6	99

표 6에서와 같이 시멘트 페이스트 내 전염화물량 측정치는 OPC가 염화물 혼입량의 93.5~102%, BSC가 염화물 혼입량의 99~109%로 염화물 혼입량과 관계없이 혼입량의 대부분이 용출되는 것임을 알 수 있다. 이는 분말시료 채취시 골재의 영

향을 크게 받는 콘크리트나 모르타르에 비해 시멘트 페이스트 공시체는 균일한 조직을 형성하고 있어 샘플시료 내 염화물 함유량이 대부분 용출하기 때문이라 사료된다. 이 같은 결과로 ASTM 규준에 의한 시멘트 페이스트 시료 내 염화물량 측정치는 상당한 신뢰성이 있음을 확인하였다.

#### 2) 불가용성 염화물량 측정 결과

표 7 및 그림 3은 시멘트 페이스트 공시체 내 불가용성 염화물량을 ASTM 규준에 의거하여 측정된 결과이다.

표 7 및 그림 3에서와 같이 시멘트 페이스트 내 불가용성 염화물은 OPC가 혼입량의 18.9~35.3%, BSC가 혼입량의 15.0~31.7% 측정되고 있다. BSC의 경우는 OPC에 비해 각 혼입량별 평균 약 5% 정도 적게 측정되어 세공용액으로 측정된 자유염화물량과 같은 결과를 보이고 있다. 이 같은 결과로 BSC가 해사 등에 의해 염화물이 혼입될 경우 OPC에 비해 철근부식에 관여하는 철근콘크리트 내 불가용성 염화물량을 효과적으로 감소시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

표 7. 시료중량 및 시멘트 중량에 대한 불가용성 염화물량

시멘트 중량에 대한 Cl- 혼입량 (%)	시료 중의 불가용성 염화물량 (%)		시멘트 중량에 대한 불가용성 염화물량 (%)		Cl- 혼입량에 대한 측정량의 비율 (%)		
	OPC	BSC	OPC	BSC	OPC	BSC	
P1	0.046	0.0056	0.0045	0.0087	0.0069	18.9	15.0
P2	0.091	0.015	0.0098	0.0223	0.0152	24.5	16.7
P3	0.16	0.0259	0.0213	0.0402	0.0330	25.1	20.6
P4	0.309	0.0473	0.0383	0.0733	0.0593	23.7	19.2
P5	0.617	0.1406	0.1262	0.2180	0.1956	35.3	31.7

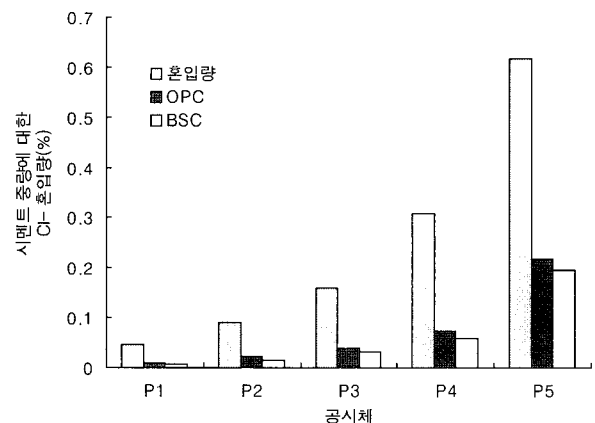


그림 3. 염화물 혼입량에 대한 불가용성 염화물량

### 3.3 세공용액 내 자유염화물량과 분말시료의 불가용성 염화물량과의 관계

ASTM 규준에는 보강철근의 부식에 저항하는 시멘트 구조의 가능성을 평가하기 위해 불가용성 염화물의 측정이 필요하며 불가용성 염화물이 보강철근의 부식을 유도하는 것으로

기술되어 있다. 그러나 그간의 많은 연구자들에 의해 세공용액 중의 자유염화물이 철근부식에 직접적인 영향을 미치며, 철근콘크리트 구조물의 내구수명과 부식진행의 억제치를 합리적으로 예측하기 위해 자유염화물과 물가용성 염화물을 구별해야 한다고 주장하고 있다<sup>15)</sup>. 丸屋<sup>16)</sup>은 세공용액 내 염화물 이온은 세공용액에 존재하는 다른 음이온(OH-)이나 양이온(Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>+</sup>)등과 전기적 밸런스를 유지하며 존재하고 콘크리트 내로 이동하며, 프리델염 등 화학적으로 결합한 고상(固相) 염화물과 흡착 염화물은 고정화된 염화물로 철근부식에 관여하지 않는다고 기술하고 있다.

표 8 및 그림 4는 세공용액 분석으로 측정된 자유염화물량과 분말시료로 측정된 물가용성 염화물량의 관계를 나타내고 있다.

표 8 및 그림 4와 같이 OPC의 경우 물가용성 염화물이 염화물 혼입량의 18.9~35.3% 측정되나 세공용액 내의 자유염화물은 혼입량의 6.5~23% 측정되어 자유염화물이 물가용성 염화물의 26.5~65.7%로 적게 측정되고 있다. BSC의 경우 염화물 혼입량에 대해 물가용성 염화물이 15~31.7% 측정되고 세공용액 내 자유염화물량이 2.9~13.9% 측정되어 자유염화물이 물가용성 염화물량에 비해 19.3~43.8%로 적게 측정되고 있다. OPC, BSC 모두 물가용성 염화물량이 자유염화물량에 비해 훨씬 많이 측정되는 것은 시멘트 내 염화물을 추출하는 방법의 차이에 의한 것으로 사료된다. 즉 세공용액은 공시체에 물리적인 압력만을 가하여 추출하므로 시멘트 수화물에 의해 화학적으로 반응하여 프리델염 등으로 고정화된 염화물 및 칼슘알루미늄에이트 수화물 등의 층간에 흡착된 염화물이 추출되지 않는다. 이에 반해 분말시료에 의한 물가용성 염화물의 추출은 시멘트 수화물과 화학적으로 반응하여 용해도가 매우 낮은 프리델염<sup>17)</sup>으로 고정화된 염화물을 제외하고 세공용액 내 자유염화물 및 시멘트 수화물의 층간에 흡착된 염화물이 용해되기 때문에 세공용액 내의 자유염화물에 비해 많이 측정되는 것으로 사료된다.

한편 자유염화물과 물가용성 염화물량을 각각 철근부식 인자로 적용할 경우 물가용성 염화물이 자유염화물에 비해 혼입량에 따라 OPC는 1.5~3.7배, BSC는 2.2~5.2배 이상 많이 측정되어 물가용성 염화물량을 철근콘크리트 구조물의 내구수명 예측시 OPC, BSC 모두 보다 엄격한 기준으로 적용될 것으로 사료된다.

세공용액내 자유염화물량과 물가용성 염화물량을 고정화되지 않은 것으로 산정하여 시멘트의 고정화량을 평가하면 표 9와 같이 물가용성 염화물량으로 산정시 자유염화물량으로 산정할 때에 비해 OPC는 평균 14.7%, BSC는 평균 13.7% 적게 산정되어 OPC, BSC의 감소율은 큰 차가 없었다.

이상의 자유염화물과 물가용성 염화물량 측정으로 산정한 BSC의 염화물 고정화율이 OPC에 비해 크게 높은 것은 BSC의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 량이 OPC에 비해 2배 이상 많아 프리델염과 같은 염화물 고정화에 영향을 미치는 알루미늄에이트계 수화물 생성량이 증가했기 때문이며<sup>18)</sup> 배합시 잔골재 등을 통해 콘크리트에 혼입된 염화물에 의한 철근부식 억제에 고로 슬래그 시멘트가 효과적임을 알 수 있다.

표 8. 자유염화물량과 물가용성 염화물량

	시멘트 중량에 대한 Cl- 혼입량 (%)	혼입량에 대한 세공용액 중의 자유염화물량 (%)		혼입량에 대한 물가용성 염화물량 (%)		물가용성 염화물량에 대한 자유염화물량 (%)	
		OPC	BSC	OPC	BSC	OPC	BSC
P1	0.046	6.5	2.9	18.9	15.0	34.2	19.3
P2	0.091	6.9	4.4	24.5	16.7	26.5	26.3
P3	0.16	8.2	6.2	25.1	20.6	32.8	30.1
P4	0.309	10.9	7.4	23.7	19.2	45.4	38.5
P5	0.617	23.0	13.9	35.3	31.7	65.7	43.8

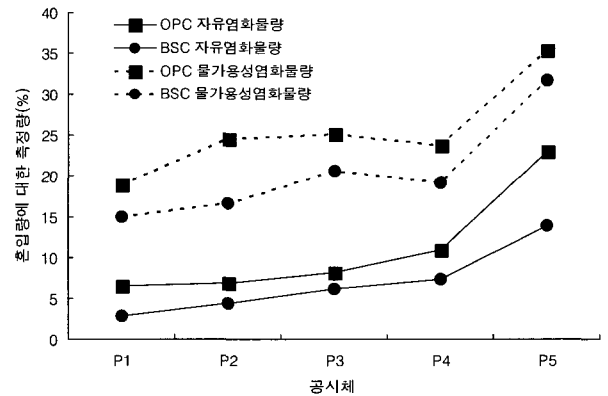


그림 4. 자유염화물량과 물가용성 염화물량의 관계

표 9. 자유염화물 및 물가용성 염화물에 의한 혼입염화물의 고정화율

시멘트 중량에 대한 Cl- 혼입량 (%)	자유염화물에 의한 혼입염화물의 고정화율(%)		물가용성 염화물에 의한 혼입염화물의 고정화율(%)		고정화율의 차		
	OPC	BSC	OPC	BSC	OPC	BSC	
P1	0.046	93.5	97.1	81.1	85.0	12.4	12.1
P2	0.091	93.1	95.6	75.5	83.3	17.6	12.3
P3	0.16	91.8	93.8	74.9	79.4	16.9	14.4
P4	0.309	89.1	92.6	76.3	80.8	12.8	11.8
P5	0.617	77.1	86.1	64.7	68.3	12.4	17.8

#### 4. 결 론

기지(既知)의 염화물량을 함유한 고로 슬래그 시멘트 페이스트 내 전염화물 및 물가용성 염화물 함유량을 ASTM 규준에 의해 측정하고, 자유염화물량을 세공용액 분석을 통해 측정된 것으로 이를 통해 자유염화물과 물가용성 염화물의 관계 및 고로 슬래그 시멘트에 의한 염화물 고정화율을 평가한 결과는 다음과 같다.

- 1) BSC의 세공용액 내 염화물 이온 농도는 염화물 혼입량이 동일한 OPC 세공용액 내 염화물 이온 농도의 43~71%로 낮

게 측정되어 고로슬래그 치환시 시멘트 경화체 세공용액 내 염화물 이온 농도를 크게 낮출 수 있고 보강철근 부식 억제에도 큰 영향을 줄 수 있음을 보여주고 있다.

- 2) 증발수량으로 측정된 세공용액량을 기준으로 시멘트 중량에 대한 OPC의 염화물 고정화율은 혼입량에 따라 0.043~0.475%였으며, BSC는 0.045~0.531%로 나타났다. OPC, BSC 모두 시멘트 중량에 대한 고정화량의 절대량은 증가하지만 고정화율은 혼입량이 증가할수록 낮아짐을 알 수 있다.
- 3) 시멘트 페이스트 내 전염화물량 측정치는 OPC가 염화물 혼입량의 93.5~102%, BSC가 염화물 혼입량의 99~109%로 염화물 혼입량과 관계없이 혼입량의 대부분이 용출되는 것임을 알 수 있다.
- 4) 시멘트 페이스트 내 물가용성 염화물은 OPC가 혼입량의 18.9~35.3%, BSC가 혼입량의 15.0~31.7% 측정되고 있다. BSC의 경우는 OPC에 비해 각 혼입량별 평균 약 5% 정도 적게 측정되어 BSC가 해사 등에 의해 염화물이 혼입될 경우 OPC에 비해 철근부식에 관여하는 철근콘크리트 내 물가용성 염화물량을 효과적으로 감소시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.
- 5) 자유염화물과 물가용성 염화물량을 각각 철근부식 인자로 적용할 경우 물가용성 염화물이 자유염화물에 비해 혼입량에 따라 OPC는 1.5~3.7배, BSC는 2.2~5.2배 이상 많이 측정되어 물가용성 염화물량을 철근콘크리트 구조물의 내구수명 예측시 OPC, BSC 모두 보다 엄격한 기준으로 적용될 것으로 사료된다

본 연구는 청운대학교의 2004년 학술 연구비 지원하에 이루어진 연구의 일부로 본 연구실험에 많은 도움을 주신 관계자 여러분께 깊은 감사를 드립니다.

### 참 고 문 헌

1. Rasheeduzzafar, S. Ehtesham Hussain, S.S.Al-Saadoun "Effect of Tricalcium Aluminate Content of Cement on Chloride Binding and Corrosion of Reinforcing Steel in Concrete", ACI Material Journal, Vol.89, No.1, 1992, pp.3-12S.
2. Brian B. Hope, Alan K. Cl Ip "Corrosion of Steel in Concrete Made with Slag Cement", ACI Material Journal, Vol.84, No.6, 1987, pp.525-531.
3. Rasheeduzzafar "Influence of Cement Composition on Concrete Durability", ACI Material Journal, Vol.89, No.6, 1992, pp.574-586.
4. Omar Saeed Baghabra Al-Amoudi, Rasheeduzzafar, Mohammed masiehuiddin, Abdulaziz Ibrahim Al-Mana "Prediction of Long-Term Corrosion Resistance of Plain and Blended Cement Concretes", ACI Material Journal, Vol.90, No.6, 1993, pp.564-570. .
5. Ping Gu, J. J. Beaudoin, Min-Hong Zhang, V. M. Malhotra "Performance of Reinforcing Steel in Concrete Containing Silica Fume and Blast-Furnace Slag Pondered with Sodium Chloride Solution", ACI Material Journal, Vol.97, No.3, 2000, pp.254-262.
6. 문한영, 이승태, 김홍삼 "시멘트 경화체의 해수침식에 의한 성능저하 및 저항성 평가", 한국콘크리트학회논문집, Vol.13, No.2, 2001, pp.175-183.
7. 소양섭, 소형석 "포졸란재 함유 콘크리트의 세공구조와 염화물이온 침투 저항성", 한국콘크리트학회논문집, Vol.14, No.1, 2002, pp.100-109.2. M. N. Haque, O. A. Kayyali "Aspects of Chloride Ion Determination in Concrete", ACI Material Journal, Vol.92, No.5, 1995, pp.532-541.
8. Arya, C., Newman, J. B., "An Assessment of Four Methods Determining the Free Chloride Ion Content of Concrete" Materials and Structures, Vol.23, No.137, 1990, pp.319-330.
9. ASTM C 1152, "Standard Test Method for Acid-Soluble Chloride in Mortar and Concrete"
10. 한국콘크리트학회, "콘크리트 표준시방서 해설" 2003
11. S. Diamond, R. S. Barneback, "Expression and analysis of pore fluids from hardened cement pastes and mortars," Cement and Concrete Research, Vol.11, No.2, 1981, pp.279-286.
12. 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. ASTM C 1218, "Standard Test Method for Water-Soluble Chloride in Mortar and Concrete"
13. 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, 鉄筋腐植の診断, 森北出版株式会社, 1993, pp.55
14. Rasheeduzzafar, S. Ehtesham Hussain, S.S.Al-Saadoun "Effect of Tricalcium Aluminate Content of Cement on Chloride Binding and Corrosion of Reinforcing Steel in Concrete", ACI Material Journal, Vol.89, No.1, 1992, pp.3-12S.
15. M. N. Haque, O. A. Kayyali "Aspects of Chloride Ion Determination in Concrete", ACI Material Journal, Vol.92, No.5, 1995, pp.532-541.
16. 丸屋 剛, コンクリートの中鹽化物イオンの移動に関する解析手法の構築, 東京大學學位 論文, 1995
17. 梁谷建司, 大郎信明, T. H. Wee, 長瀬重義, "セメント硬化體中における鹽素イオンの固定化性狀", コンクリート工學年次論文報告集, 11-1, 1989, pp.603-608
18. R. K. Dhir, M. A. K. El-Mohr and T. D. Dyer "Chloride Binding in GGBS Concrete", Cement and Concrete Research, Vol.26, No.12, 1996, pp.1767-1773.