

콘크리트用 耐寒劑의 效果에 관한 基礎的 研究

A Fundamental Study on the Effect of Anti-Freezing Agent of Concrete

○尹 起 源¹⁾ 趙 炳 英²⁾ 韓 千 求³⁾ 金 武 漢⁴⁾

Yoon, Gi Won Cho, Byeong Young Han, Cheon Goo Kim, Moo Han

ABSTRACT

If the concrete is exposed below freezing point of the outer temperature before hardened, the quality of the concrete will be lowered after hardened. Anti-freezing agent which doesn't corrode the steel bar and doesn't generate the alkali-aggregate reaction by nonchloride recently developed in Japan and Northern Europe. But the effects of these agents are rarely known. Therefore, this study is designed for analyzing the freezing properties at the condition of solution and cement paste. And this study aims to present the reference data for practical use of the concrete works using anti-freezing agent.

I. 序 論

콘크리트가 경화전 氷点 이하의 외기온에서 初期凍害를 받게 되면 경화후 콘크리트의 品質 低下 및 심한 경우는 構造物의 붕괴 위험까지도 예상되어 막대한 재산상 인명상 손해를 초래하게 된다.

寒中콘크리트의 初期凍害를 방지하기 위한 方法으로는 출하되는 콘크리트의 溫度를 10℃ 이상 20℃미만으로 유지하고 단열 및 보온 양생 등의 方法으로 기존의 研究에 의하면 壓縮 強度 50kg/cm² 이상이 발휘될 때까지 콘크리트가 0℃ 이하로 되지 않도록 保養하는 方法과 AE제의 첨가, 응결경화 촉진제 및 耐寒劑(防凍劑)를 포함하는 범주로서 이하 耐寒劑라 칭함을 혼입하는 方法 등이 있다.

그러나 상기의 方法 중 시공의 편이성 및 경제성을 고려할때 耐寒劑의 사용이 무엇보다 유리하여 이의 검토가 우선되는데, 기존의 耐寒劑로는 염화칼슘, 염화나트륨 등이 이용되어졌음에 따라 철근부식 및 알카리 골재 반응에 의한 耐久性 低下가 문제시되어 이의 使用은 특수한 경우에만 한정되었으나 最近 일본 및 북

유럽쪽에서는 무염화물로서 철근부식 및 알카리 골재 반응을 일으키지 않는 새로운 형태의 耐寒劑가 개발되어 -15℃인 기상조건에서도 시공 가능한 것으로 홍보되어지고 있어 각광을 받고 있으나 그 效果는 아직 정확히 평가되지 않고 있는 실정이다.

그러므로 本 研究에서는 最近 일본에서 새롭게 개발된 寒中콘크리트用 耐寒劑의 性能에 대하여 溶液狀態 및 시멘트 페이스트 狀態에서 耐寒劑 添加量 變化에 따른 凍結 性狀과 物理的 特性을 實驗研究하므로써 冬節期의 寒中콘크리트用 耐寒劑 사용검토에 한 參考資料를 제시하는데 本 研究의 目的이 있다.

II. 實驗計劃 및 方法

2.1 實驗計劃

本 研究의 實驗計劃은 表 1과 같다. 즉 配合 事項으로써 耐寒劑 種類는 제조회사별로 3개(N, Y, F) 水準으로 하였고, 용액상태에서의 耐寒劑 添加量은 물의 重量에 대하여 0%에서부터 100%(내할: Displacement)까지 10%간격으로 11개 水準으로 하였다.

測定項目은 경시변화에 따른 冷却曲線의 變化 傾向과 耐寒劑 添加量 變化에 따른 凍結 溫度(氷点) 및 融解溫度(融点)를 測定하도록 計劃하였다.

시멘트 페이스트 상태에서는 W/C 變化로

1)正會員, 淸州大 大學院 博士課程

2)正會員, 淸州大 大學院 碩士課程

3)正會員, 淸州大 教授, 工博

4)正會員, 忠南大 教授, 工博

35%, 40%, 45%, 50%, 55%로 5개水準, 耐寒劑添加量은 0%에서부터 30%까지 5% 간격의 7개水準으로 하였다.

測定項目으로 경시 변화는 90분까지 15분 간격으로 아직 굳지않은 상태에서 시멘트 페이스트의 溫度 및 슬럼프 플로우를 測定하였고, 혼합후 60분에서 過冷却溫度, 氷点溫度를 試驗하도록 實驗計劃하였다.

表 1. 實驗計劃

區分	配合事項			굳지않은狀態		過冷却溫度 (°C)	氷点溫度 (°C)
	耐寒劑種類	W/C (%)	耐寒劑添加量 (%)	경시 변화 (分)			
				溫度 (°C)	슬럼프 플로우 (mm)		
溶液	N, Y, F	-	0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100				
시멘트 페이스트	N	45	0, 5, 10, 15, 20, 25, 30	0, 15, 30, 45, 60, 75, 90		○	○
		35, 40*					
	Y	45	10	0, 30			
	F	55					

*N형의 경우에만 적용하였음.

2.2 使用材料

本實驗에 使用한 시멘트는 일본산 보통 포틀랜드 시멘트를 使用하였는데, 이때 시멘트의 物理的 性質의 試驗 結果는 表 2와 같고, 化學成分은 表 3과 같다. 耐寒劑는 일본산 製品으로 그 成分과 物理的 特性은 表 4와 같고, 물은 음료 가능한 상수도를 使用하였다.

表 2. 시멘트의 物理的 試驗結果(JIS R 5201)

比重	粉末度 (㎤/g)	凝結 (h-m)		安定性 (mm)	플로우치 (mm)	強度 (kg/cm ²)		
		초결	종결			압축		
						3일	7일	28일
3.17	3,230	2-34	3-34	양호	253	150/37	259/50	433/72

表 3. 시멘트의 化學 成分(JIS R 5202)

成分	含量(%)	成分	含量(%)
CaO	65.0	Fe ₂ O ₃	2.6
SiO ₂	21.3	K ₂ O	0.67
Al ₂ O ₃	5.0	Na ₂ O	0.21
TiO ₂	0.34	P ₂ O ₅	0.14
MnO	0.11	MgO	2.0
SO ₃	1.9	Ig. loss	0.4
Insol.	0.1	기타	0.23

表 4. 耐寒劑의 成分과 物理的 特性

種類	主成分	狀態 色相	比重 (20°C)	알칼리량 (%)	염소이온량 (%)
N	폴리 글리콜 에스테르 유도체 및 합질소화합물	단갈색 액체	1.34	0.03	0.01 이하
Y	합질소화합물 Ca염 하이드록시 복합체	단갈색 액체	1.28	0.20	
F	합질소화합물	단갈색 액체	1.37	0.05	

2.3 實驗 方法

本 研究의 實驗方法으로 溶液 및 시멘트 페이스트의 凍結 試驗은 內徑 31mm, 깊이 48mm의 원통형 PVC 용기에 시료를 30cc 정도 넣고 중앙에 온도 측정용 열전대(소선:T, 등급:JIS 0.75, 절연저항 5MΩ 이상)를 설치하고, 냉동고에 넣어 5~10°C/h의 速度로 凍結 및 融解하여 로가메이트(일본전기산업(주):DL1200)에서 1분 간격으로 溫度 變化를 測定하여 凍結 및 融解溫度를 測定하였다.

시멘트 페이스트의 비빔은 室內溫度 20°C, 상대습도 60%의 항온항습실에서 3분간으로 하였으며, 비빔 직후부터 實驗計劃에 따라 시멘트 페이스트의 溫度를 測定하였고, 슬럼프 플로는 시멘트 모르타르의 플로우 시험용 원추형 몰드를 사용하여 몰드를 들어올린 상태에서 최대 지름과 직교하는 두개의 지름을 평균하는 방법으로 試驗하였다.

III. 實驗結果 및 分析

3.1 溶液狀態

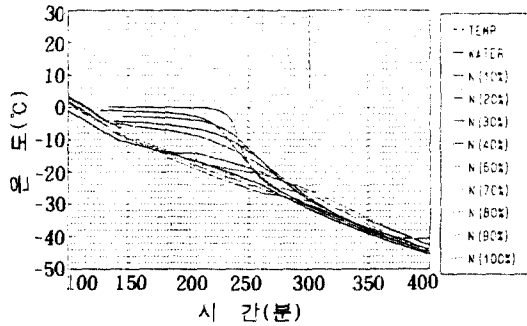


그림 1. 내한제 첨가량 변화에 따른 냉각곡선의 일례

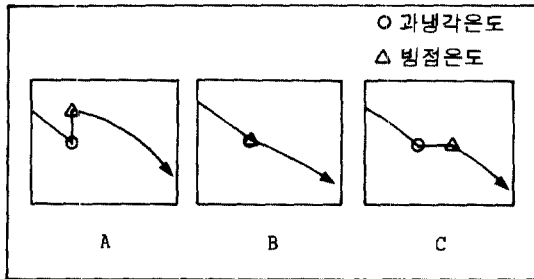


그림 2. 냉각곡선의 전반적인 유형

1) 冷却曲線

그림 1은 溶液의 耐寒劑 添加量 變化에 따른 時間別 冷却曲線의 일례를 나타낸 것이다.

전반적인 경향은 耐寒劑 添加量이 0~50%의 경우에는 그림 2의 A처럼 물의 冷却曲線과 비슷한 경향으로 동결현상이 나타나고 있고, 耐寒劑 添加量이 50% 이상인 경우는 B 및 C와 같은 경향으로 나타났는데 시간 경과에 따라 溫度가 비교적 규칙적으로 低下하는 것으로 나타났다.

2) 凍結 및 融解 特性

그림 3은 耐寒劑 添加量 變化에 따른 凍結 및 融解 特性을 分析한 것으로 耐寒劑 添加量 50%까지는 過冷却溫度가 -6°C 정도를 나타내었는데 이는 물의 양이 耐寒劑 添加量 보다 많아 물의 過冷却 현상에 기인된 것으로 보이며, 添加量 50% 이상부터는 過冷却 溫度가 급격히 저하하는 경향을 나타내고 있으며, 耐寒劑 添加量이 증가할수록 氷点溫度는 낮아졌으나, 氷点溫度가 -10°C 이하로 되려면 耐寒劑 添加量이 60% 이상 되어야만 하는 것으로 나타났다.

耐寒劑 添加量 變化와 融解溫度는 耐寒劑 添加量이 증가할수록 融解溫度는 낮아지는 경향

表 5. 2次 回歸式 및 決定係數

區分	記號	2次 回歸式	決定係數
過冷却 溫度	○	$N: T = -0.0049 \cdot C^2 + 0.1681 \cdot C - 6.1062$	0.9782
	□	$Y: T = -0.0037 \cdot C^2 + 0.1538 \cdot C - 6.5009$	0.9706
	△	$F: T = -0.0038 \cdot C^2 + 0.1639 \cdot C - 6.7203$	0.9609
氷点 溫度	●	$N: T = -0.0039 \cdot C^2 + 0.0155 \cdot C - 0.5611$	0.9830
	■	$Y: T = -0.0026 \cdot C^2 + 0.0102 \cdot C - 1.4958$	0.9662
	▲	$F: T = -0.0027 \cdot C^2 - 0.0049 \cdot C - 0.7007$	0.9763
融解 溫度	○	$N: T = -0.0035 \cdot C^2 + 0.0394 \cdot C + 0.5621$	0.9917
	□	$Y: T = -0.0025 \cdot C^2 + 0.0425 \cdot C - 0.5696$	0.9814
	△	$F: T = -0.0029 \cdot C^2 + 0.0501 \cdot C - 0.0720$	0.9830

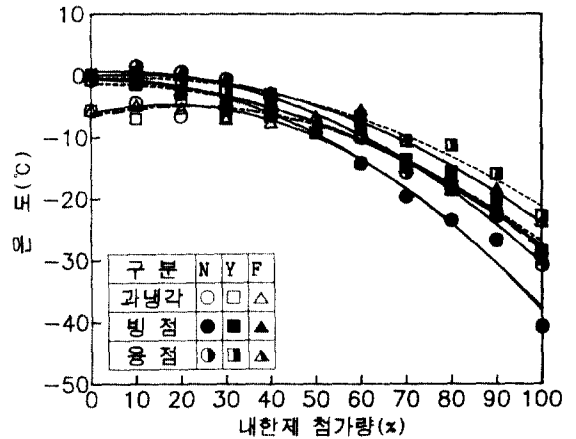


그림 3. 내한제 첨가량 변화에 따른 동결 및 융해 특성

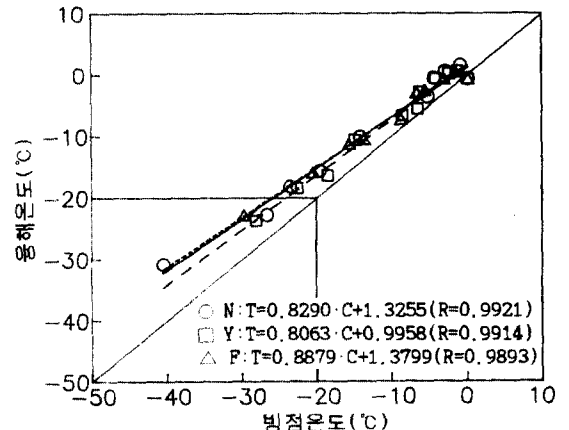


그림 4. 빙점온도와 융해온도의 관계

을 보이고 있으며, 耐寒劑 添加量이 30% 이상 되어야만 0°C 이하에서 融解되는 것으로 나타났다.

또한, 耐寒劑 種類別 添加量 變化에 따른 過冷却溫度, 氷點溫度 및 融解溫도의 相關關係를 分析하기 위하여 도출한 2차 回歸식은 表 5에 제시된 바와 같고, 決定係數는 0.9609~0.9917로 모두 양호한 相關性을 나타내고 있다.

그림 4는 氷點溫도와 融點溫도의 關係를 나타낸 것이다.

液體가 동결시 응고열에 따른 氷點과 응해시의 응해열에 따른 融點은 이론상 같지만, 本實驗에서는 그림 4에서와 같이 응해시의 온도가 빙점온도보다 높게 나타났다.

또한, 耐寒劑 添加量이 많을수록 氷點溫도와 融點溫도의 차는 크게 나타나고 있으며, 이때 氷點溫도와 融點溫도의 相關關係를 分析하기 위한 1차 回歸식은 그림 4에 제시된 바와 같고, 相關係數는 N의 경우 0.9921, Y는 0.9914, F는 0.9893으로 매우 양호하게 나타났다.

3.2 시멘트 페이스트 狀態

3.2.1 아직 굳지않은 狀態의 性狀

1) 시멘트 페이스트의 溫度

그림 5는 耐寒劑 N을 使用한 경우 반죽상태에서 시멘트 페이스트의 경시 변화에 따른 耐寒劑 添加量別 溫度를 나타낸 것이다.

전반적인 경향으로 시간이 경과할수록 시멘트 페이스의 溫度도 높아지는 것으로 나타났는데, 특히 耐寒劑 添加量 20%를 기점으로 그 이상에서는 30분 정도까지의 溫度 증가가 크게 나타나고, 30분 이후에서는 감소하는 경향으로 나타났으며, 添加量 20% 이하에서는 완만한 온도 증진 경향을 나타냈다.

그림 6은 그림 5를 다른 각도에서 分析한 것으로 耐寒劑 添加量 變化에 따른 시멘트 페이스트의 溫度를 나타낸 것이다.

전반적으로 耐寒劑 添加量이 증가할수록 시멘트 페이스트의 溫度도 높아지는 경향으로 나타났다.

그림 7은 W/C 變化에 따른 시멘트 페이스트의 비빔 직후와 30분후의 溫度를 耐寒劑 種類別로 구분하여 나타낸 것이다.

전반적인 경향으로 W/C 變化에 따른 溫度의

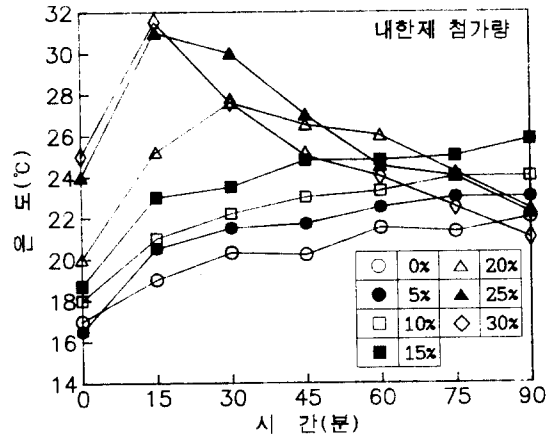


그림 5. 경시 변화에 따른 시멘트 페이스트의 온도

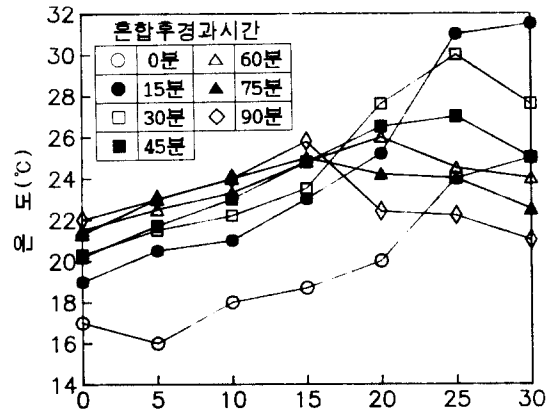


그림 6. 내한제 첨가량 변화에 따른 시멘트 페이스트의 온도

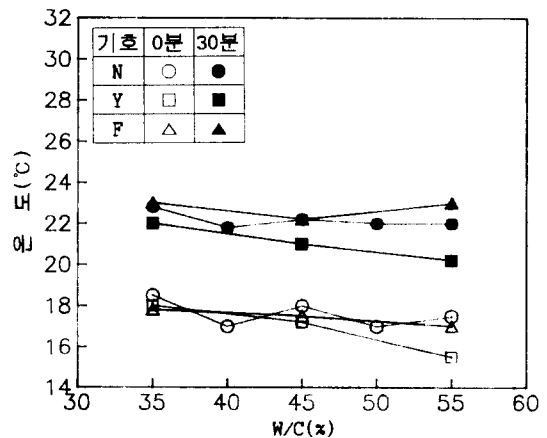


그림 7. W/C별 시멘트 페이스트의 온도

變化는 W/C가 증가할수록 低下하는 경향으로 나타났으나 그 차이는 미소한 것으로 나타났다.

2) 슬럼프 플로우

그림 8은 N형 耐寒劑를 사용한 경우 耐寒劑 添加量別 경시 변화에 따른 슬럼프 플로우를 나타낸 것이다.

전반적인 경향으로 시간이 경과할수록 슬럼프 플로우는 低下하는 경향으로 나타났고, 耐寒劑 添加量別 슬럼프 플로우의 차이는 비빔 직후부터 30分 정도까지 크고 그 이후는 완만하게 감소하는 것으로 나타났다.

그림 9는 그림 8을 다른 각도로 즉, 耐寒劑 添加量 變化에 따른 슬럼프 플로우를 나타낸 것이다.

전반적인 경향은 耐寒劑 添加量 15%에서 슬럼프 플로우가 가장 크게 나타나고 있으며, 耐寒劑 添加量 15%를 기점으로 전후에서는 슬럼프 플로우가 작아지는 것으로 나타나 流動性 측면에서 고찰하면 耐寒劑 添加量 15% 前後가 최적치임을 알 수 있었다.

그림 10은 W/C 變化에 따른 시멘트 페이스트의 비빔 직후 및 30分 경과후의 슬럼프 플로우를 耐寒劑 種類別로 구분하여 나타낸 것이다. 당연한 結果이겠지만 W/C가 증가할수록 슬럼프 플로우는 크게 나타났다.

3.2.2 凍結 狀態의 性狀

그림 11은 N형 耐寒劑를 사용한 W/C 45%의 경우 耐寒劑 添加量 變化에 따른 동결 특성에 대하여 分析한 것이다.

耐寒劑 添加量이 증가할수록 氷点溫度 및 過冷却溫度는 공히 低下하는 것으로 나타났는데, 耐寒劑 添加量 30%에서도 氷点溫度는 -5°C 이상으로 나타났고, 耐寒劑 添加量이 증가할수록 過冷却溫度와 氷点溫度의 차이는 근접하여 그 차이는 약 $3\sim 6^{\circ}\text{C}$ 정도로 나타났다.

耐寒劑 添加量 變化에 따른 凍結溫度의 1차 회귀식은 그림 中에 제시된 바와 같고, 相關係數로 過冷却溫度는 0.7647, 氷点溫度는 0.9869로 耐寒劑 添加量에 따른 氷点溫度의 變化는 거의 일정하게 低下하는 것으로 밝혀졌다.

그림 12는 W/C 變化에 따른 동결 특성을 나타낸 것으로 W/C 變化에 따른 過冷却 溫度와 氷点溫度의 變化는 거의 없는 것으로 나타났다.

그림 13은 용액의 氷点溫度와 시멘트 페이스

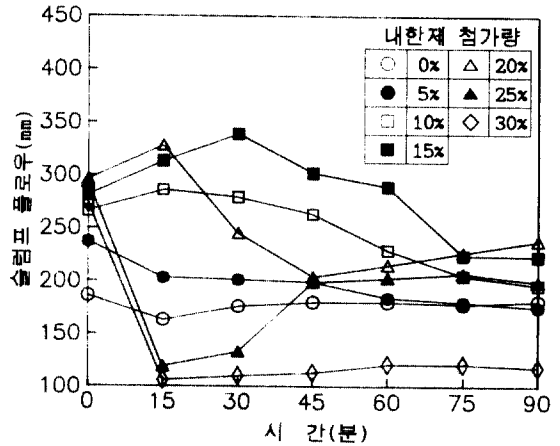


그림 8. 경시 변화에 따른 슬럼프 플로우

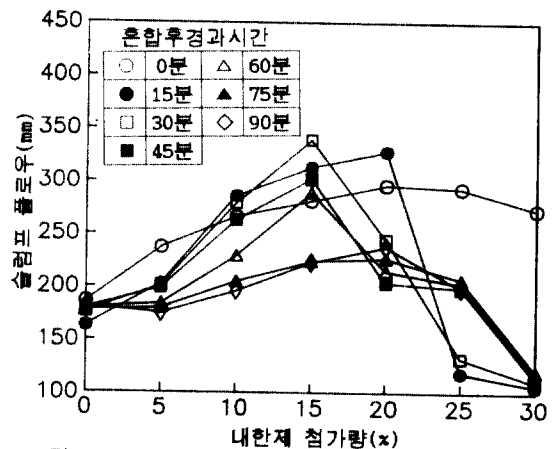


그림 9. 내한제 첨가량 변화에 따른 슬럼프 플로우

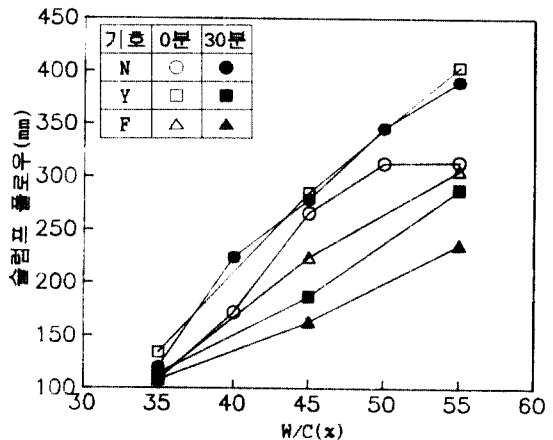


그림 10. W/C별 슬럼프 플로우 슬럼프

트의 氷点溫度 關係를 나타낸 것으로 시멘트 페이스트 상태에서의 氷点溫度가 -1.9°C 정도 낮게 나타났다.

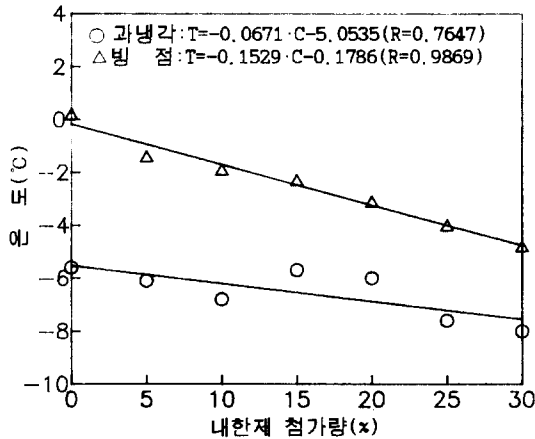


그림 11. 내한제 첨가량 변화에 따른 동결 특성

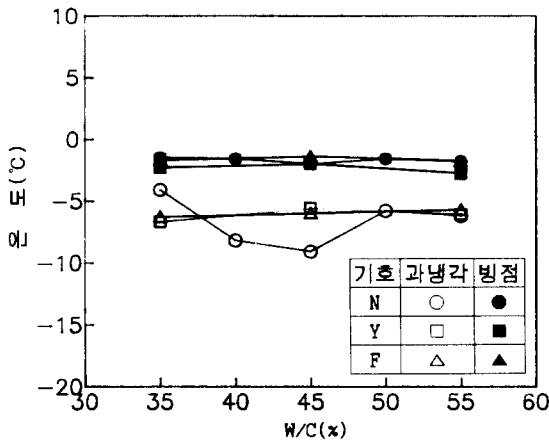


그림 12. W/C별 동결 특성

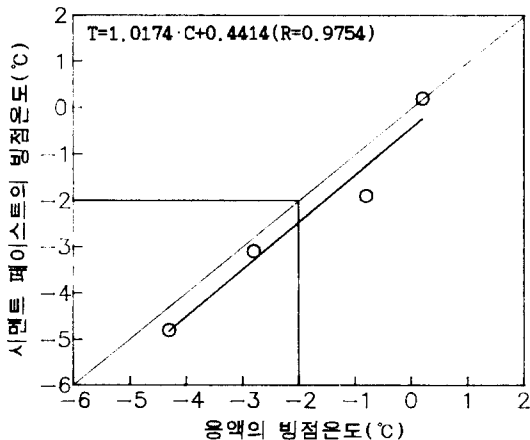


그림 13. 용액의 빙점온도와 시멘트 페이스트의 빙점온도 관계

IV. 結論

寒中콘크리트用 耐寒劑의 添加量 變化에 따른 용액 상태에서의 凍結溫度(氷点)와 融解溫

度(融点) 및 W/C 변화 및 시멘트 페이스트 狀態에서의 耐寒劑 效果에 관한 實驗 研究에서 다음과 같은 結論을 얻었다.

1) 耐寒劑 添加量에 따른 溶液의 冷却曲線은 添加量 50% 정도 이하에서는 순수한 물의 冷却曲線과 유사하여 過冷却溫度와 氷点溫度의 차가 크게 나타났으며, 添加量 50% 이후에서는 거의 차이가 없이 일정한 경향으로 冷却되는 것으로 나타났다.

2) 시멘트 페이스트의 溫度는 耐寒劑 添加量 20%를 기점으로 그 이상에서는 혼합 직후 30분 정도까지의 溫度 증가가 높게 나타났고 30분 이후에서는 감소하는 경향으로 나타났으며, 添加量 20% 이하에서는 완만한 溫度 증진 경향으로 나타났다. W/C別로는 W/C 증가에 따라 溫度는 약간 감소하지만 그 경향은 미소한 것으로 밝혀졌다.

3) 슬럼프 플로우의 시간 경과에 따라 대체로 저하하는 경향으로 耐寒劑 添加量이 클수록 슬럼프 플로우의 손실이 크게 나타났고, 耐寒劑 添加量이 15% 정도에서 슬럼프 플로우가 가장 큰 것으로 나타났으며, W/C가 증가할수록 슬럼프 플로우도 커지는 것으로 나타났다.

4) 耐寒劑 添加量 增加에 따른 凍結溫度는 약간 저하 하였고, W/C에 변화에 대해서는 거의 차이가 없는 것으로 나타났는데, 實用的 範圍인 耐寒劑 添加量 10% 전후에서의 氷点溫度는 -1.4~-2.8℃ 정도로 나타나 단순히 凍結防止性能 측면에서는 별로 效果가 없는 것으로 밝혀졌다.

參 考 文 獻

- 1) 浜邊謙吉, 植田實, 阿合延明, 山宮浩信 ; 耐寒用特殊混和劑ノンフリーズの特性について, エヌエムビー研究所報, NO.9, 1992.
- 2) K.Sakai, H.Watanabe, H.Nomachi, K.Hamabe ; Antifreeze Admixture Developed in Japan, ACI Concrete International, 1991.
- 3) 渡邊宏, 堺孝司, 浜邊謙吉, 高田誠 ; 脱アルカリ耐寒劑を用いたコンクリートの冬期野外環境下における強度特性, 第5回 寒地技術シンポジウム, 1989.