

시멘트 경화체내 염화물의 고정화 성상

(C₃A 함유량을 중심으로)

Behavior of Chloride Binding in hardened Cement Pastes

(Focused on C₃A content)

임순지* 소형석** 소승영*** 박홍신*** 소양섭****
Lim, Soon-ji Soh, Hyeong-Seog Soh, Seung-Young Park, Hong-Shin Soh, Yang-Seob

Abstract

The main objective of this study is to determine the critical chloride ion concentrations in the pore solutions causing depassivation of steel reinforcement in concrete made with cements of different C₃A contents. Cement pastes with water-ratio of 0.5 were prepared using four cements with C₃A contents of 0.46, 5.97, 9.14, and 9.65 percent. The pastes were allowed to hydrate in sealed containers for 28 days and then objected to pore solution expression. The expressed pore fluids were analyzed for chloride and hydroxyl ion concentrations. It was found that the free chloride concentration in the pore solution decreases significantly with an increase in the C₃A content of the cement. With increasing level of chloride addition, although the absolute amount of bound chloride increases, the ratio of bound to total chlorides decreases.

Keywords : C₃A, chloride ion, chloride concentration, pore solution, Cl⁻/OH⁻ ratio.

1. 서론

고농도의 염소이온에 의해 보강철근의 부동태막이 파괴되어 강재의 부식이 활발하게 이루어짐으로써 발생하는 염해는 콘크리트 내의 보강철근을 부식시키는 여러요인 중의 하나로 여겨지고 있으며 천연골재의 고갈로 인해 해사 사용량이 급증하면서 철근콘크리트 구조물의 성능저하를 일으키는 주된 원인이 될 것으로 예상되고 있다.¹⁾ 염해를 일으키는 콘크리트 내부의 염화물 이온 침입 경로는 크게 두가지로 구분할 수 있다. 즉 콘크리트 배합시 완전히 제염되지 않은 해사나 해수 또는 혼합시 기타 재료로부터

직접 콘크리트 중에 유입되는 것과 구조물이 완공된 후 외부로부터 해수나 해염입자 또는 동결기 제설제로 살포되는 염화칼슘 등이 콘크리트 표면에 부착하여 흡수 및 확산에 의해 콘크리트 내부로 유입되는 경우이다.²⁾ 이러한 경로로 콘크리트 내부로 침입한 염화물 이온의 존재는 시멘트 수화물과 화학적으로 결합되어 고정화 된 것과 세공용액(Pore solution)에 존재하는 유리된 자유이온으로 분류할 수 있으며 이중 세공용액에 존재하는 유리 염화물 이온이 철근 부식에 직접적인 영향을 미치게 된다. 그러므로 염화물이온에 의한 콘크리트 중의 보강철근부식 기구 및 방지를 연구하기 위해서는 콘크리트 세공용액에 대한 분석이 선행되어야 하며 시멘트 경화체에 고정화 되는 염화물량을 증가시킬 방법에 대한 연구가 병행되어야 한다.

본 연구는 시멘트 경화체 중의 Cl⁻ 고정화

* 전북대 대학원 석사과정

** 전북대 대학원 박사과정

*** 전북대 대학원 박사수료

**** 정희원, 전북대 교수, 공박

메카니즘을 규명하기 위한 연구의 일환으로 시멘트의 C₃A의 함유량에 따른 Cl⁻ 고정화 성상을 세공용액 분석방법으로 조사하여 염화물에 의한 보강철근 부식예방 및 억제 를 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

2. 실험

2.1 실험개요

본 실험은 시멘트 화합물 중 C₃A 함유량에 따른 Cl⁻의 고정화량을 측정하기 위해 C₃A 함유량이 다른 5종류의 시멘트에 염화물이 혼입된 시멘트 페이스트 세공용액의 Cl⁻, OH⁻의 농도를 측정한 것이며 프리델씨 염의 생성을 확인하기 위해 X선회절분석을 실시한 것이다.

2.2 사용재료

2.2.1 시멘트

시멘트는 국내 S, D, H 사의 포틀랜드 시멘트를 사용하였으며 실험에 사용한 시멘트의 C₃A량을 산정하기 위해 XRF(Pw-1480, Philips, Netherland.) 분석으로 산화물의 조성비를 측정하여 Bogue법에 의해 C₃A량을 추정하였다. 분석된 각 시멘트의 산화물 및 화합물 조성비는 Table.1과 같다.

Table.1 Characteristics of the portland cement

a) Chemical analysis, %

화학성분	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅	log ₁₀ l
DOPC	20.83	5.67	3.18	62.05	3.92	2.03	0.80	0.10	0.35	0.23	0.16	1.46
SOPC	20.57	5.48	3.18	63.03	3.41	2.23	0.80	0.09	0.37	0.22	0.22	1.24
HOPC	21.51	4.43	3.41	63.12	2.79	2.29	1.07	0.04	0.26	0.1	0.12	0.99
SRPC	21.74	3.18	4.71	63.53	3.11	1.87	0.59	0.11	0.23	0.16	0.15	0.53

b) Potential compound composition, Bogue, %

Cement	C ₃ A
DOPC	9.65
SOPC	9.14
HOPC	5.97
SRPC	0.46

DOPC, SOPC, HOPC는 D, S, H사의 보통 포틀랜드 시멘트

SRPC는 S사의 내황산염 시멘트임.

2.2.2 혼합수

혼합수는 세공용액의 이온농도에 영향을 미치지 않기 위해 이온교환수를 사용하였다.

2.2.3 염화물

염화물은 NaCl 특급시약을 사용하였으며 혼합수에 미리 용해시켜 사용하였다.

2.3 배합

배합은 Table.2에서와 같이 NaCl을 시멘트 중량의 0.5, 1.0, 2.0% (Cl⁻으로 환산하였을 경우 시멘트 중량의 0.3, 0.6, 1.2%)혼입 하였으며, 물시멘트비는 50%로 하였다.

2.4 공시체 제작 및 양생

공시체는 $\phi 51 \times 100$ mm의 PVC 파이프를 이용하여 각 2개씩 밀봉 제작하였으며 20 \pm 2 $^{\circ}$ C로 28일간 양생한 후 세공용액을 추출하였다.

Table.2 Mix proportions of cement pastes.

	C ₃ A content percent by weight of cement	Cement (g)	Water (g)	NaCl percent by weight of cement	Cl ⁻ percent by weight of cement	Cl ⁻ in mix water (mM/L)
DOPC	9.65	900	450	0.5	0.3	169
				1.0	0.6	338
				2.0	1.2	677
SOPC	9.14			0.5	0.3	169
				1.0	0.6	338
				2.0	1.2	677
HOPC	5.97			0.5	0.3	169
				1.0	0.6	338
				2.0	1.2	677
SRPC	0.46	0.5	0.3	169		
		1.0	0.6	338		
		2.0	1.2	677		

2.5 세공용액의 추출과 분석

고압용기에 의한 세공용액 추출방법은 시멘트 경화체내 세공용액 중의 염화물 이온

거동을 직접 확인하기 위해 Longuet등³⁾에 의해 최초로 제안되어 Diamond등⁴⁾과 Page등⁵⁾에 의해 개량된 방법으로 아직 고압추출 용기의 표준화나 분석의 표준화가 이루어지지 않았고 실험결과의 재현성에도 약간의 논란이 있지만 화학조성변화 측정을 통한 세공용액의 분석이 콘크리트 성능저하기구 메커니즘을 규명하기 위한 유력한 수단인 것으로 평가되고 있다.⁶⁾ 본 실험에서의 세공용액 추출은 Barneyback and Diamond⁴⁾, Tritthart⁷⁾에 의해 발표된 고압용기와 유사하게 제작한 용기를 사용하였으며 Photo. 1과 같다. 각 세공용액의 추출은 100 ton UTM을 사용하여 250kg/cm²/min의 압력을 가해 약 1,500-2,000kg/cm²(³⁾에서 1.2-3ml 추출하였다. 세공용액은 추출시 고압용기 베이스의 세공용액 드레인에 장착된 플라스틱 주사기로 바로 채취되게 하여 OH⁻에 대한 탄산가스의 영향이 미치지 않도록 하였으며, 추출 후 24시간 이내에 분석을 실시하였다. 세공용액의 OH⁻ 농도는 페놀프탈레인을 지시약으로 염산으로 적정하여 측정하였으며, Cl⁻ 농도는 액체 크로마토그래프(Liquid Chromatograph, Milupore Waters 6000A U.S.A, Detector : waters 431 conductivity detector)를 사용하여 측정하였다.

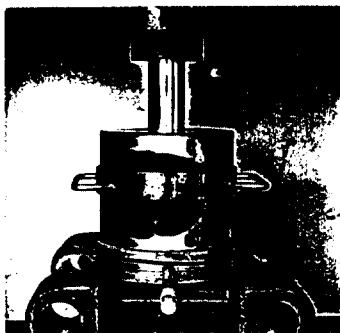


Photo.1 Apparatus for expression of pore solution from hydrated cement pastes.

2.6 X선 회절분석

시멘트 경화체 중의 프리델씨염의 생성여부와 그 생성량을 비교하기 위해 내부표준

법에 의한 분말 X선회절분석을 실시하였다. (사용기기 : Rigaku, Max/III-A형, Japan, 측정조건 Cuka : 30kv, 20mA, scan speed : 4°/min, 2θ : 5-40°) D-space 7.9 Å의 피크로 프리델씨염의 생성을 확인하였으며 프리델씨염의 생성량을 비교하기 위해 산화아연(ZnO)을 시멘트 페이스트 분말 중량의 10% 혼입하여 산화아연 피크강도에 대한 프리델씨염의 피크강도비를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Table.3은 C₃A 함유량에 따른 세공용액 중의 Cl⁻, OH⁻ 농도를 측정한 결과이다.

Table.3 Analysis of pore solution from chloride-bearing specimens of different cements

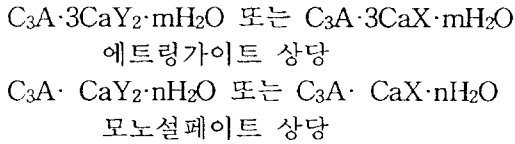
	C ₃ A content percent by weight of cement	NaCl addition percent by weight of cement	Cl ⁻ addition		Pore solution composition			Cl ⁻ concentration in pore solution, percent of Cl ⁻ concentration in mix water
			Percent by weight of cement	In mix water, mM/L	Cl ⁻ , mM/L	OH ⁻ , mM/L	Cl ⁻ /OH ⁻	
DOPC	9.65	0.5	0.3	169	34.4	500	0.062	20.38
		1.0	0.6	338	76.2	640	0.119	22.53
		2.0	1.2	677	405.5	680	0.602	60.49
SOPC	9.14	0.5	0.3	169	59.5	605	0.098	35.21
		1.0	0.6	338	98.7	680	0.145	29.21
		2.0	1.2	677	544.0	685	0.795	80.35
HOPC	5.97	0.5	0.3	169	64.8	572	0.113	38.34
		1.0	0.6	338	185.2	600	0.309	54.79
		2.0	1.2	677	607.4	650	0.934	89.71
SRPC	0.46	0.5	0.3	169	71.5	486	0.147	42.31
		1.0	0.6	338	187.8	530	0.354	55.56
		2.0	1.2	677	544.0	535	1.034	80.35

3.1 C₃A 함유량과 세공용액 중의 Cl⁻ 농도 및 Cl⁻/OH⁻

3.1.1 세공용액 중의 Cl⁻ 농도

C₃A 함유량에 따른 세공용액 중의 Cl⁻ 농도는 Fig.1과 같다. 그림에서와 같이 세공용액 중의 Cl⁻ 농도는 대체로 시멘트 중의

C₃A량이 증가함에 따라 낮아지며 NaCl 혼입량이 증가함에 따라 고정화된 Cl⁻의 양도 증가함을 알 수 있어 시멘트 경화체 내에서 Cl⁻의 고정화에 C₃A가 매우 효과적임을 알 수 있으며 C₃A에 의한 고정화 기구는 다음과 같이 설명될 수 있다.⁸⁾ C₃A와 석고의 반응으로 생성되는 칼슘설퍼알루미네이트 복합염인 에트링가이트와 모노설페이트의 일반적인 화학식은 다음과 같이 표현되므로



여기서 Y : 1가 음이온, X : 2가 음이온
m = 30 - 32, n = 10 - 12

이들 복합염은 X= SO₄²⁻, CrO₄²⁻, MnO₄²⁻ 및 Y= Cl⁻, HCO₃⁻, OH⁻, NO₃⁻로 치환되어 새로운 복합염을 생성한다. 이러한 복합염의 생성으로 CrO₄²⁻등의 유해 중금속이 고정화되는 효과가 있으며, 특히 콘크리트 중의 강재를 부식시키는 Cl⁻을 시멘트 경화체 내에 고정화 시킬 수 있다. Cl⁻의 경우 Y=Cl⁻, n=10에 상당한 C₃A·CaCl₂·10H₂O(프리델염)으로 시멘트 경화체에 고정화된다.

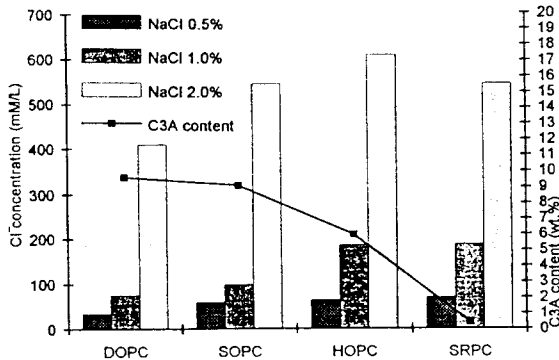


Fig. 1 Cl⁻ concentrations in pore solutions expressed from different C₃A content

그러나 Fig.1,2 및 Table.1에서와 같이 NaCl 혼입량이 증가하면 배합시 혼입한 Cl⁻농도

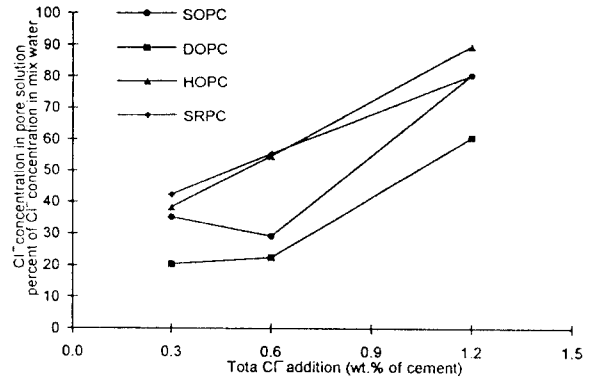


Fig.2 Cl⁻ concentrations for various levels of chloride addition in pore solutions

에 대한 세공용액 중의 Cl⁻농도비가 커지기 때문에 Cl⁻의 고정화율은 감소하는 것을 알 수 있었으며, NaCl 혼입량이 증가할 수록 고정화 되지 못한 Cl⁻량이 증가함을 알 수 있다.

3.1.2 세공용액 중의 Cl⁻/OH⁻ 비율

강재의 부동태막이 파괴되어 발생하는 부식은 세공용액 중의 Cl⁻농도 뿐만 아니라 OH⁻농도에 의한 Cl⁻/OH⁻와 밀접한 관계가 있다. Housmann⁹⁾은 대부분의 시멘트 경화체 세공용액 pH보다 낮은 pH 12.5의 Ca(OH)₂용액을 제조하여 철근을 폭로한 실험을 통해 세공용액 중의 Cl⁻/OH⁻가 0.6을 초과할 때 부동태막의 파괴에 의한 강제부식이 발생한다고 보고하였다. 그 후 Gouda¹⁰⁾는 pH를 높게한 유사한 실험을 통해 강재의 부동태막을 파괴시키는 세공용액 중의 Cl⁻/OH⁻를 6개의 pH 수준별로 제시하였다. pH범위는 11.7에서 13.95까지 6개 수준이었으며 각 pH 수준에 대한 Cl⁻/OH⁻는 Table.4와 같다.¹¹⁾

Table.4와 같이 Gouda의 실험결과 낮은 pH 수준에서는 Housmann이 주장한 Cl⁻/OH⁻와 비슷한 결과를 보이고 있다. 즉 pH 11.8 에서 0.57, pH 12.1에서 0.48로 Housmann에 의해 제시된 강제 부동태막 파괴 임계치인 0.6에 근접한 수치를 보이고 있다. 그러나 pH치가 높아짐에 따라 부동태

막을 파괴하는 임계치가 큰 쪽으로 낮아져 pH 12.6에서 0.29, pH 13.0에서 0.27, pH 13.3에서 0.3였다. 실제의 시멘트 경화체 중의 세공용액의 pH 레벨은 12.5이상이므로 Housmann의 부동태막 파괴 임계치인 0.6은 실제적인 시멘트 경화체 내부의 임계치로 적용하기에는 부적절하며 임계치 약 0.3이 더 근접한 것으로 보인다.

Table. 4 Critical Cl^-/OH^- ratios for onset of depassivation calculated from data of Gouda

Point	pH level	Estimated of Cl^-/OH^- Ratio
1	11.8	0.57
2	12.1	0.48
3	12.6	0.29
4	13.0	0.27
5	13.3	0.30
6	13.95	0.09

본 실험에서 측정된 각 시멘트 경화체 세공용액 중의 Cl^-/OH^- 는 Table.3 및 Fig.3 과 같다.

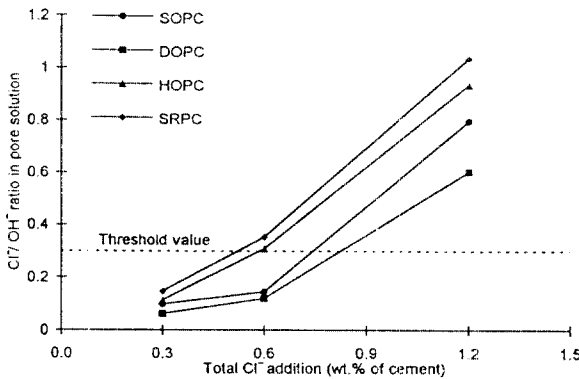


Fig.3 Cl^-/OH^- ratios for various levels of chloride addition in pore solutions expressed from different cement pastes.

Fig.3에서와 같이 시멘트 중량에 대한 NaCl 혼입율 0.5% 경우 Cl^-/OH^- 가 0.062-0.178로 부동태막 파괴 임계치인 0.3보다 크게 낮아 강재부식에 대해서는 안전하지만 NaCl 혼

입율 1.0%의 경우 C_3A 함유량이 9%를 초과하는 DOPC, SOPC 의 Cl^-/OH^- 는 0.119, 0.145로 낮지만 C_3A 함유량이 5.97% 이하인 HOPC, SRPC의 Cl^-/OH^- 는 각각 0.309, 0.354로 부동태막 파괴 임계치인 0.3을 초과하여 시멘트 경화체 중에서 강재의 발청을 일으킬 만한 수준이었다. 또한 NaCl 혼입율 2.0% 모든 공시체의 Cl^-/OH^- 가 0.367-1.134로 매우 높은 수준임을 알 수 있었다.

3.1.3 X선 회절에 의한 프리델염의 동정
프리델염의 생성을 확인하고 생성량을 측정하기 위해 산화아연을 이용한 내부표준법에 의한 X선회절분석시험 결과는 Fig.4 및 Table.5와 같다.

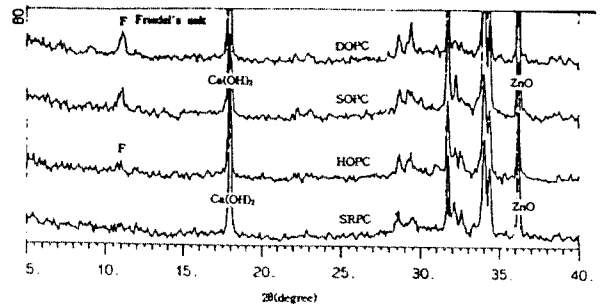


Fig.4 Portion of X-ray diffraction traces for different cement pastes.

Table.5 Peak ratio for friedel's salt peak versus ZnO peak.

C_3A concentration percent by weight of cement	Peak at $d = 7.9\text{\AA}$	Peak at $d = 2.474\text{\AA}$	Peak ratio of $7.9\text{\AA}/2.474\text{\AA}$
DOPC	60	240	0.25
SOPC	53	257	0.21
HOPC	33	217	0.15
SRPC	17	233	0.07

Fig.4 및 Table.5에서와 같이 시멘트의 C₃A 함유량이 증가할 수록 프리델씨염의 피크강도비가 증가하고 있고 증가율이 C₃A 함유량의 증가비와 대체로 일치하고 있어 프리델씨염의 생성이 C₃A 함유량에 비례함을 알 수 있다. 따라서 시멘트 경화체 중에서 Cl⁻의 고정화로 생성되는 프리델씨염은 C₃A로부터 생성됨을 알 수 있다.

4. 결론

1. 세공용액 중의 Cl⁻농도는 C₃A 함유량이 증가함에 따라 감소하여 Cl⁻의 고정화에 C₃A가 매우 효과적임을 알 수 있었다.
2. 혼입되는 NaCl량이 증가할 수록 Cl⁻의 고정화되는 절대량은 증가하나 고정화율은 감소하였다.
3. NaCl 혼입량이 시멘트 중량의 0.5%일 경우 Cl⁻/OH⁻는 강재의 부동태막을 파괴하는 임계치인 0.3보다 훨씬 낮았지만 1.0% 경우 C₃A량이 5.97%이하에서 0.3을 초과하였다.
4. C₃A량이 증가함에 따라 프리델씨염의 생성량이 증가하여 프리델씨염의 생성이 C₃A에서 기인하는 것을 알 수 있다.

참고문헌

1. P. Lambert, C. L. Page, N. R. Short, "Pore solution chemistry of the hydrated system tricalcium silicate/sodium chloride/Water," Cement and Concrete Research, Vol.15, No.4, 1985, pp.675-680.
2. 河合研至, 宇野 祐一, 小林 一輔, "콘크리트中における物質移動に関する研究" 콘크리트 工學年次論文報告集, 11-1, 1989, pp.545-550.
3. P. Longuet, L. Burglen, A. Zelwer, "La phase liquide du ciment hydrate, revue des materiaux du constructions et des

travaux publics" Cements et Betons, Vol.676, 1973, pp.35-41.

4. R. S. Barneback, Jr., S. Diamond, "Expression and analysis of pore fluids from hardened cement pastes and mortars," Cement and Concrete Research, Vol.11, No.2, 1981, pp.279-286.
5. C. L. Page, Vennessland, "Pore solution composition and chloride binding capacity of silica-fume cement pastes" Materials and structures, Vol.16, No.91, 1983, pp.19-25.
6. 콘크리트 工學, Vol.29, No.5, pp.72-75.
7. 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.
8. セメント協會, 세멘트化學雜論, 1985, pp.82-88.
9. Hausmann, D. A., "Steel corrosion in concrete: How does it occur?" Materials Protection, Vol.6, No.11, 1967, pp.19-23.
10. Gouda, V. K., "Corrosion and corrosion inhibition of reinforcing steel : I. Immersion in alkaline solution" British Corrosion Journal, Vol.5, Sept. 1970, pp.198-203.
11. S. Diamond, "Chloride concentrations in concrete pore solutions resultiog from calcium and sodium chloride admixtures" Cement, Concrete, and Aggregates, Vol.8, No.2, 1986, pp.97-102.