

시멘트 경화체 내에서의 염화물 이온 고정화율에 관한 연구

A Study on the Binding Ratio of Chloride Ion in Cement Pastes

문소현*
Mun, So Hyon

소승영**
So, Seung-Young

소양섭***
Soh, Yang-Seob

Abstract

Corrosion of steel reinforcement is the most significant factor of deterioration in reinforced concrete structures. It breaks down the passive film and allows the steel to be corroded severely at a high rate. The main object of this study is to determine the critical chloride ion concentrations in the pore solutions and chloride binding effect of cement pastes. It is found that binding chloride ion ratio of cement is between 0.04% and 0.3%, and Cl/OH in pore solution under 0.3.

1. 서 론

콘크리트내의 보강철근을 부식시켜 구조물의 내구성을 저하시키는 염해는 천연골재의 고갈로 인한 해사의 사용량이 급증하면서 철근콘크리트 구조물의 성능저하를 일으키는 주된 원인이 될 것으로 예상되고 있다. 콘크리트 내부로 침입한 염화물은 존재상태에 따라 고정화 된 것과 세공용액에 존재하는 유리된 이온으로 분류할 수 있으며 이중 세공용액중에 존재하는 유리 염화물 이온이 철근부식에 직접적인 영향을 미치게 된다. 따라서 콘크리트 내의 보강철근 부식을 예방·억제하기 위해서는 콘크리트 내에서 염화물 고정화량을 증대시키기 위한 연구는 물론 시멘트 경화체 내에 혼입된 염화물의 고정화율에 대한 평가가 필요하다. 혼입된 염화물의 콘크리트내 고정화량을 추정하기 위해 국내외에서 경화 콘크리트를 대상으로한 많은 연구가 수행되어 여러조건에서의 염화물 고정화율에 대한 보고가 있었으나 연구방법에 따른 염화물 고정화율 산정 결과는 상당한 차이가 있다. 이는 경화콘크리트 중의 염화물량 측정 및 산정시 시료의 조작과 기기측정에 많은 단계를 거치게 되어 오차가 크며, 염화물 함유량

* 정회원, 전북대학교 건축공학과 박사과정

** 정회원, 성유공업전문대학 교수

*** 정회원, 전북대학교 건축공학과 교수

이 콘크리트 1m³에 대한 염화물량으로 산정되어 정확도가 낮기 때문이다. 염화물의 고정화는 시멘트 수화물과의 화학적 결합에 의해 이루어지므로 혼입된 염화물의 고정화율을 비교적 정확하게 산정하기 위해서는 시료채취 후 용출에 의해 염화물 농도를 측정하기 보다 시멘트 경화체내 세공용액중의 염화물 농도를 직접 측정하는 것이 필요하다.

본 연구는 시멘트 경화체 중의 염화물 고정화율을 산정하기 위해 국내 잔골재의 NaCl 함유량 허용치 및 국내산 해사의 평균 NaCl을 함유한 시멘트페이스트를 제작하여 세공용액 분석방법으로 조사하였다.

2. 실 험

2.1 실험개요

본 실험은 현재 국내에서 콘크리트 내의 염화물량 규제를 위해 적용하고 있는 잔골재의 염화물 함유량 한계치 및 제염되지 않은 해사에 함유된 염화물을 혼입한 공시체의 염화물 고정화율을 추정하는 것으로 해사 사용시 혼입된 염화물이 콘크리트내 철근부식에 미치는 영향을 평가하기 위한 기초연구이다.

2.2 사용재료

2.2.1 시멘트

시멘트는 국내 S사의 포틀랜드 시멘트를 사용하였으며, 실험에 사용한 시멘트의 XRF(Pw-1480, Philips, Netherland)분석에 따른 산화물 조성비는 표 1과 같다.

표 1 시멘트의 화학적 특성

Chemical composition	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	Ig.loss
(%)	20.57	5.48	3.18	63.03	3.41	2.23	0.80	0.09	0.37	0.22	0.22	1.24

2.2.2 혼합수

혼합수는 세공용액 및 경화 모르타의 염화물 이온농도에 영향을 미치지 않기 위해 이온교환수를 사용하였다.

2.2.3 염화물

염화물은 NaCl특급시약을 사용하였으며 혼합수에 미리 용해시켜 사용하였다.

2.3 배 합

공시체는 물시멘트비를 50%로하고, NaCl을 시멘트 중량의 0.08, 0.276, 0.552% 혼입하였다(시멘트 중량에 대한 NaCl 혼입량은 단위시멘트량 350kg, 단위 잔골재량 700kg일 경우의 NaCl 기준 국내허용치인 잔골재 절건중량의 0.04%, 국내 해사의 평균 NaCl 함유량인 0.276% 및 그 1/2인 0.138%를 혼입할 때의 시멘트 중량에 대한 NaCl량이다).

2.4 공시체 제작 및 양생

세공용액 추출용 공시체는 $\phi 50 \times 100\text{mm}$ 의 아크릴 몰드를 이용하여 각 3개씩 밀봉 제작하여 $20 \pm 5^\circ\text{C}$ 항온항습실에서 28, 70일간 양생후 세공용액을 추출하였다.

표 2 배합표

Series	Cement (g)	Water (g)	NaCl percent by weight of Cement	Cl ⁻ percent by weight of binder	Cl ⁻ in mix water (mM/L)
P1	900	450	0.080	0.049	28
P2			0.276	0.168	95
P3			0.552	0.336	190

2.5 세공용액의 추출과 분석

세공용액은 Barneyback and Diamond, Tritthart가 제안한 세공용액 추출기와 유사한 고압용기를 제작하여 추출하였으며, 밀봉된 페이스트 공시체를 소정기간 양생후 100ton UTM을 사용하여 $250\text{kg/cm}^2/\text{min}$ 의 압력을 가하여 약 $1,500 \sim 2,000\text{kg/cm}^2$ (30~40ton)에서 3~5ml추출하였다. 추출한 세공용액은 24시간 이내에 분석을 실시하였으며, 세공용액의 OH농도는 페놀프탈레인을 지시약으로 사용하여 염산으로 적정하여 측정하였고, Cl⁻농도는 이온크로마토그래프를 이용하여 측정하였다.

2.6 중량감소를 측정

수화반응후 밀봉공시체 내의 세공용액량을 측정하기 위해 재령 28, 70일 공시체를 105°C 건조로에서 항량이 될 때까지 건조시켜 공시체의 중량변화로 증발수량을 측정하여 이를 화학적결합수가 아닌 세공용액량으로 산정하였다.

3. 결과 및 고찰

표 3은 염화물 함유량을 다르게 제작한 시멘트 페이스트 세공용액의 재령별 Cl⁻, OH농도 측정결과이다.

3.1 세공용액중의 Cl⁻농도

세공용액중의 Cl⁻농도는 표 3 및 그림 1, 2와 같다. 표 및 그림에서와 같이 세공용액 중의 Cl⁻는 NaCl혼입량이 증가할 수록 높았으나 Cl⁻ 혼입농도에 대한 세공용액중의 Cl⁻ 농도는 큰 차가 없는 것으로 나타났다. 또한 재령이 증가함에 따라 Cl⁻ 혼입량에 관계없이 세공용액중의 Cl⁻농도는 낮아졌으나 그 차는 매우 작음을 알 수 있다. 이는 혼입 염화물량이 증가하면 시멘트 경화체 내에서의 Cl⁻ 고정화량이 증가하여 세공용액중의 Cl⁻ 농도가 저하하며, 재령에 따라 시멘트 수화반응이 계속되어 시멘트 수화물내의 염화물 고정화가 계속되기 때문이다. 그러나, 염화물 고정화가 시멘트 화합물중 수화반응이 빠른 C_3A 에 관계되므로 재령증가에 따른 세공용액중의 Cl⁻ 농도 저하가 크지 않은 것으로 사료된다.

표 3 세공용액 Cl, OH 농도 측정 결과

Day-Series	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 ⁻	
28-P1	0.080	0.049	27.38	3.61	110	0.33	13.18
-P2	0.276	0.168	94.46	7.80	140	0.056	8.26
-P3	0.552	0.336	188.91	22.48	140	0.161	11.90
70-P1	0.080	0.049	27.38	3.02	357	0.008	11.03
-P2	0.276	0.168	94.46	6.91	363	0.019	7.32
-P3	0.552	0.336	188.91	18.87	435	0.043	9.99

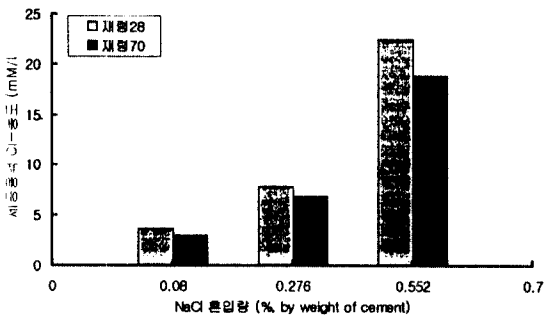


그림 1 NaCl 혼입량에 따른 세공용액의 Cl 농도(mM/L)

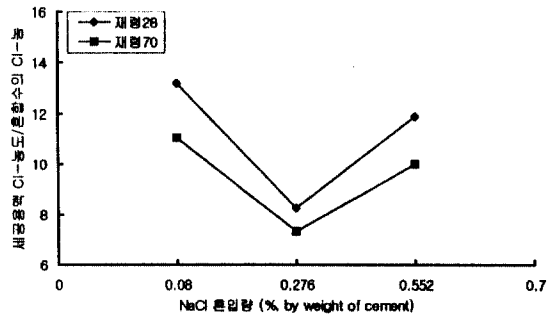


그림 2 NaCl 혼입량에 따른 세공용액의 Cl 농도/혼합수의 Cl 농도

3.2 세공용액중의 Cl/OH

철근콘크리트 강재의 부동태막이 파괴되어 발생하는 부식은 세공용액중의 Cl 농도 뿐만 아니라 OH 농도에 의한 Cl/OH와 밀접한 관계가 있다. Housmann은 수산화칼슘수용액(Ca(OH)₂)에 철근을 노출시킨 실험을 통해, 세공용액중 강재 부동태막 파괴치는 Cl/OH ≒ 6정도로 보고 하였으나 Gouda등은 세공용액중의 pH가 높아짐에 따라 부동태막을 파괴하는 임계치가 큰 폭으로 낮아지져 실제 시멘트 경화체의 pH 13정도에서의 부동태막 파괴임계치는 Cl/OH 0.3정도로 보고하였다.

본 실험에서 측정된 Cl/OH는 표 3 및 그림 3과 같이 NaCl 첨가량이 많아짐에 따라 증가하나 기 보고된 철근 부동태막 파괴 임계치인 0.3에는 크게 미치지 못하여 염화물로 NaCl만을 혼입할 경우 국내 해사의 평균 NaCl 함유량을 혼입하여도 부동태막의 파괴임계치에는 달하지 않을 것으로 예상된다. 재령에 따른 Cl/OH는 재령 28일보다 70일에 측정된 Cl/OH가 훨씬 작음을 알 수 있다. 이는 재령이 증가함에 따라 수화반응이 계속되어 시멘트 경화체내에 수산화칼슘(Ca(OH)₂) 생성량이 증가하여 세공용액 pH를 높이기 때문이라 사료된다.

3.5 중량감소율

표 3 및 그림 1에서의 Cl 농도는 세공용액 추출시의 시멘트 경화체 내 세공용액의 Cl 농도만을 나

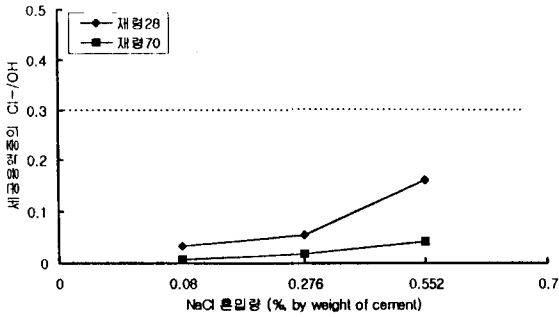


그림 3 세공용액의 Cl/OH

타낸 것으로 수화반응 과정에서 화학적 결합수로 소모되어 감소한 세공용액량이 고려되지 않았기 때문에 이를 기준으로 염화물 고정화량을 산정하거나 평가하는 것은 적절하지 못하다. 따라서 시멘트 경화체 내 염화물 고정화량의 산정을 위해서는 표 3 및 그림 2에서와 같이 혼합수의 Cl 농도와 추출한 세공용액 Cl 농도와의 직접적인 비교보다는 수화과정에서 소비되어 감소한 수분량을 고려하여 세공용액 중의 Cl 농도를

평가하여야 한다. 수화반응 이후 남은 세공용액량은 세공용액 추출용과 동일배합의 공시체를 밀봉 양생하여 세공용액 추출시 105℃의 건조로 내에서 항량이 될 때까지 건조시켜 건조전후의 중량변화를 측정하여 시멘트 중량에 대한 비율로 산정하였으며 그 결과는 표 4의 4열과 같다.

세공용액 추출시 까지의 수화과정에서 시멘트 화합물과 반응하지 못한 세공용액에 용해되어 있는 염화물이온은 시멘트 경화체내에 고정화되지 않은 자유이온으로 추정할 수 있으며, 증발수량으로 산정한 세공용액량을 기준으로 하여 세공용액에 용해된 염화물량을 배합시 혼합수에 용해한 총염화물량에 대한 비율로 나타낸 것이 표 4의 4열이다.

즉 배합시의 물시멘트비는 50%였으나 수화과정에서 감소하여 추출시의 물시멘트비가 표 4의 4열이므로 이를 기준으로 하여 표 4의 6열과 같이 시멘트량에 대한 염화물 고정화량을 산정한 것이다. 표 4의 6열과 같이 시멘트 중량에 대한 혼입 Cl의 고정화율은 0.04~0.31%로 NaCl 혼입량이 증가함에 따라 고정화율도 큰 폭으로 증가함을 알 수 있다.

4. 결 론

- 1) 세공용액중의 Cl 농도는 NaCl 혼입량이 증가할 수록 높았으나 Cl 혼입량에 대한 세공용액중의 Cl 농도는 큰 차가 없는 것으로 나타났다. 또한 재령이 증가함에 따라 Cl 혼입량에 관계없이 세공용액중의 Cl 농도는 낮아졌으나 그 차는 매우 작았다.
- 2) 세공용액 중의 Cl/OH는 NaCl 첨가량이 많아짐에 따라 증가하나 기 보고된 철근 부동태막 파괴 임계치인 0.3에는 크게 미치지 못하였다. 재령에 따른 Cl/OH는 재령이 증가함에 따라 감소하였다.
- 3) 증발수량 측정으로 산정한 시멘트 중량에 대한 혼입 염화물의 고정화율은 0.04~0.31%로 NaCl 혼입량이 증가함에 따라 고정화율도 큰 폭으로 증가하였다. 재령에 따른 고정화율은 거의 동일하였다.

참 고 문 헌

1. 김문한, "鹽害와 그 대책" 콘크리트학회지, Vol.4, No.1, 1992, pp.35-42.
2. 과학기술처, "해사활용기술연구(I)(II)" 1992.
3. 소승영, "시멘트 경화체 중에서 염화물이온의 거동에 관한 연구" 전북대학교박사학위논문, 1995