

# 고유동화제를 사용한 수중불분리콘크리트의 Cl<sup>-</sup>이온 특성 고찰

## A study on the Cl<sup>-</sup> ion property of antiwashout concrete using the superplasticizer agent

김동석 \*      최재웅 \*      구본창 \*\*      하재담 \*\*\*      엄태형 \*\*\*\*      신연식 \*\*\*\*\*  
Kim, D. S.      Choi, J. W.      Koo, B. C.      Ha, J. D.      Um, T. H.      Shin, Y. S.

### ABSTRACT

The antiwashout concrete which is a type of specific concrete is manufactured by using a plenty of superplasticizer with the non-dispersible underwater concrete admixture, and the application of it on construction site is being increased. But when we measure chloride ion content by using the potentiographic tester, because it is over total chloride ion content(0.3kg/m<sup>3</sup> under) of Korean Concrete Specification, the claim of construction site is being presented on the quality of antiwashout concrete. Accordingly, the aim of this study is to verify actual chloride ion content of antiwashout concrete by chloride ion analysis due to chemical admixtures by performance of antiwashout concrete. In conclusion, the actual chloride ion content of antiwashout concrete is overestimated by anion(OH<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, S<sup>2-</sup>, etc.) of chemical admixtures, and is proved to be as low as that of ordinary concrete.

### 1. 서론

최근들어 사회기반시설 확충으로 콘크리트 구조물의 대형화 및 특수화 추세로 콘크리트의 사용범위가 다양해짐에 따라 콘크리트의 고기능화에 대한 요구가 점점증하고 있다. 이에따라 콘크리트의 성능 개선을 위한 화학혼화제의 개발이 비약적으로 발전하였으며, 이러한 혼화제를 이용한 특수콘크리트 제조가 보편화되어 실제 현장 실구조물 적용이 늘어나고 있다. 하지만 고유동화제 및 증점제를 다량 사용하는 수중불분리 콘크리트의 경우 현재 국내 건설현장에서 보편적으로 사용하고 있는 전위차 염분 측정기(이온전극법)를 이용한 콘크리트의 염화물 함량 측정시 콘크리트 표준시방서상의 총량 규제치

- \* 쌍용양회공업(주) 중앙연구소 콘크리트연구실 주임연구원
- \*\* 쌍용양회공업(주) 중앙연구소 콘크리트연구실 연구원
- \*\*\* 쌍용양회공업(주) 중앙연구소 콘크리트연구실 선임연구원
- \*\*\*\* 쌍용양회공업(주) 중앙연구소 분석팀 선임연구원
- \*\*\*\*\* 쌍용양회공업(주) 특수시멘트팀 대리

(0.3kg/m<sup>3</sup>이하)를 크게 상회하는 것으로 나타나 콘크리트 구조물의 철근부식 등 콘크리트의 품질에 대한 현장불만이 제기되고 있다.

따라서 본 연구에서는 현재 레미콘 타설현장에서 사용하는 이온전극법에 의한 전위차 염분측정기의 측정방법 고찰과 함께 고유동화제 및 증점제를 이용한 수중불분리 콘크리트의 염분함유량 분석을 통해 굳지않은 콘크리트의 Cl<sup>-</sup> 특성에 미치는 화학 혼화제의 영향을 검토하고, 또한 수중불분리 콘크리트의 실제 염분 함유량을 제시하여 향후 화학혼화제를 다량 사용하는 특수콘크리트의 품질특성을 파악하는데 기초적인 활용자료를 제공하고자 한다.

## 2. 실험개요

수중불분리 콘크리트는 수중에서의 재료분리 저항성을 가지도록 고점도의 증점제를 기본적으로 사용함에 따라 증점효과에 의해 일반콘크리트보다 단위수량이 크게 증가된다. 따라서 단위수량 저감과 함께 콘크리트의 유동성 및 충전성 향상을 위해 다량의 고유동화제 사용은 필수적이다.

따라서 본 연구에서는 수중불분리 콘크리트의 제조시 사용되는 화학 혼화제의 작용메카니즘이 굳지않은 콘크리트의 품질특성중의 하나인 염화물 함량치에 미치는 영향을 파악하기 위한 실험을 수행하였다. 실험은 현장에서 적용되고 있는 수중불분리 콘크리트의 시방배합을 기준으로 혼화제 첨가량 및 종류별 콘크리트 시료를 채취하여 전위차 측정기에 의한 염소이온 함량을 측정하였으며, 또한 수중불분리 콘크리트의 실제 염분함유량을 규명하고자 전위차 적정법에 의한 비교분석을 수행하였다.

### 2.1. 사용재료

#### 2.1.1 화학 혼화제

일반적으로 수중불분리용 혼화제로써 증점제의 종류에는 크게 셀룰로오스계, 아크릴계 및 다당류 폴리머가 있으며, 고유동화제의 경우에는 나프타린계, 멜라민계, 변형 리그닌계 및 폴리카본산계가 사용되고 있으며, 증점제와의 적합성에 따라 고유동화제의 사용종류가 달라지게 된다.

본 실험에서는 수용성 메틸셀룰로오스계의 증점제(이하, MC로 약함)를 사용하였으며, 고유동화제의 경우 셀룰로오스계 증점제와 수중불분리 콘크리트의 품질특성상 적합성이 우수한 것으로 보고되어 현재 건설현장에서 가장 많이 적용되고 있는 멜라민계(M) 고유동화제(이하: SP로 약함)를 사용하였고, 또한 비교시험용으로 나프타린계(N) 및 폴리카본산계(P) 혼화제를 사용하였으며, 각 혼화제의 자세한 내용은 표1에 나타내었다.

표1. 화학 혼화제의 종류

종 류	주 성분	비 중	pH	Cl-함량	점 도	외 관	
MC	Metyl Cellulose	0.3	7.0±0.5	0.005%	45,000cps	백색 분말	
SP	M	Melamine Sulphonate	1.15	8.0±1.0	0.006%	-	미색 액상
	N	Naphtalene Sulphonate	1.20	8.0±1.0	0.006%	-	암갈색 액상
	P	Polycarboxylic Acid	1.05	8.0±1.0	0.004%	-	갈색 액상

#### 2.1.2 시멘트

본 실험에 사용된 시멘트는 현장에서 보편적으로 가장 많이 사용되고 있는 보통 1종시멘트(이하, OPC로 약함)를 대상으로 하였으며, 자세한 화학성분 및 광물조성은 표2에 나타내었다.

표2. 시멘트의 화학성분 및 광물조성

시멘트 종 류	화학성분 ( % )						구성화합물 ( % )				Cl-함량 (%)
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	
OPC	21.0	5.9	3.2	62.5	2.1	0.78	50	25	11	9	0.012

2.1.3. 골재 및 배합수

본 실험에 사용된 배합수는 수중불분리 콘크리트의 염화물 함량 측정시 물에 의한 영향을 배제하기 위하여 증류수를 사용하였으며, 또한 사용골재로써 잔골재는 비중이 2.60, 염소이온 함량 0.003%인 금강유역의 하천사를 이용하였고, 굵은골재는 비중이 2.72, 염소이온 함량이 0%인 대전 인근의 한창석산 25mm 쇄석을 사용하였다.

표3. 골재 및 배합수의 염분 함유량

구 분		비 중	Cl-함량(%)	산 지
골재	잔골재	2.60	0.003	미호천(하천사)
	굵은골재	2.72	0	한창석산(25mm쇄석)
배합수		1.00	0	증류수

2.2. 수중불분리 콘크리트 배합

수중불분리 콘크리트는 현장 실용배합인 25-240-50을 기준으로 혼화제 첨가조건별 배합실험을 수행하였으며, 믹싱방법은 굵은골재, 모래, 시멘트 및 MC를 선투입하여 1분간 건비빔한 후 물과 SP를 동시에 투입하고 1분30초간 강제식 믹서(용량50리터)를 이용하여 혼합하였으며, 그 자세한 배합조건은 표4와 같다

표4. 수중불분리 콘크리트 기준배합

*배합명	W/C (%)	S/A (%)	단위재료량(kg/m <sup>3</sup> )						Slump flow (cm)		Air (%)
			C	W	S	G	혼화제(%)		3분	5분	
							MC	SP			
25-240-50	47.2	42.0	462	218	627	996	0.9	1.8	47.0	51.0	3.0

\* 굵은골재 최대치수-설계기준강도-Slump flow

2.3. 굳지않은 콘크리트의 염화물 시험방법

굳지않은 콘크리트의 염화물 함유량시험은 KS F4009(레디믹스트 콘크리트) 부속서1의 흡광광도법, 질산은 적정법, 이온전극법(전위차 측정기) 및 전위차 적정법 등에 의해 측정하도록 규정되어 있다. 하지만 레미콘 및 건설현장에서 염화물 시험은 인력 및 측정시간 과다로 사실상 적용에 한계가 있기 때문에 대부분의 현장에서는 간편하게 사용할 수 있는 전위차 측정기를 이용하여 전위차에 의한 염소이온 함유량을 측정하고 있다.

본 실험에서는 혼화제 사용조건별 콘크리트 시료(IL)를 채취하여 현장에서 가장 많이 사용하고 있는 전위차측정기를 이용하여 염화물 함량을 측정하였으며, 또한 일부 실험조건에서는 단위수량을 증가시켜(2배) 콘크리트 시료중의 블리딩수를 채취하여 표준 전위차 적정법에 의해 염소이온 함유량을 측정하여 비교분석하였다.

1) 이온 전극법(전위차 측정법)

JASS 5T-502에 굳지않은 콘크리트중의 염화물 간이시험방법으로 규정되어 있고, 사용이 간편하기 때문에 현재 국내 현장에서도 가장 많이 사용되는 콘크리트중의 염화물을 직접 측정할 수 있는방법이다. 측정원리는 수용액 또는 콘크리트중의 염화물 이온을 전위차에 의해 검출하는 방법으로 측정장치(日, EM250) 및 실험장면은 사진1과 같다.

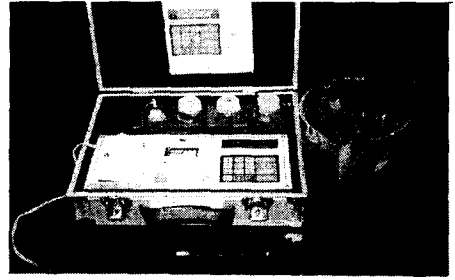


사진1. 전위차 염분측정 장치(실험장면)

2) 전위차 적정법

전위차 적정법은 질산은(AgNO<sub>3</sub>)용액으로 적정하면서 전위차의 변화추이를 염소이온 선택 전극을 사용한 Potentiographic Titrator 장비로 종말점(End point)을 측정하여 염소이온 함유량을 정량적으로 분석하는 방법이다. 이러한 방법은 콘크리트 시료를 직접적으로 측정할 수 없고, 단지 콘크리트 시료로부터 채취된 블리딩수를 이용하여 분석하며, 측정시 용액중의 기타 음이온(SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, S<sup>-2</sup> 등)에 의한 영향을 배제하기 위하여 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)용액을 첨가하여 측정하도록 규정되어 있다.

3. 실험결과 및 고찰

수중불분리 콘크리트의 혼화제 첨가량 및 종류별 염화물 함유량 측정결과를 표5 및 그림1~2에 나타내었다. 표5에서 보논바와 같이 레미콘 현장에서 보편적으로 사용되고 있는 전위차 측정기에 의한 염화물 함유량 측정결과 멜라민계 고유동화제의 경우 첨가량 증가에 따라 염화물 함량도 높게 측정됨에 따라 무점가 대비 혼화제 2.0% 첨가시 약 12배 정도의 높은 결과를 보였다. 반면에 혼화제 종류별 비교분석으로써 나프타린계 및 폴리카본산계를 첨가한 경우는 동일배합조건에서 일반 레미콘 배합과 동등한 수준의 약 0.1kg/m<sup>3</sup>이하의 결과를 보였다.

실험결과로부터 수중불분리 콘크리트와 같이 멜라민계 고유동화제를 다량 사용하는 특수콘크리트는 시멘트 중량비로 약 1.0% 이상 첨가시 콘크리트표준시방서상의 염화물 총량 규제치 0.3kg/m<sup>3</sup>를 상회하는 것으로 평가됨에 따라 타설현장에서 품질에 대한 불만의 원인이 될 수 있다. 하지만 멜라민계 혼화제 자체의 염소이온 농도가 0.006% 수준으로 콘크리트의 염화물 함량에 미치는 영향은 크지 않음에 따라 이러한 결과는 이온선택 전극법에 의한 전위차 측정기의 측정원리상 콘크리트 또는 수용액중의 전위차(mV)를 측정하여 염소이온 농도(%)를 환산하기 때문에 콘크리트중에 OH<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> 및 S<sup>-2</sup> 등과 같은 음이온이 전위차에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

표5. 콘크리트의 염화물 함유량 측정결과(이온전극법)

구 분 (혼화제)	W/C (%)	S/A (%)	단위재료량(kg/m <sup>3</sup> )						염화물 함량 (kg/m <sup>3</sup> )
			C	W	S	G	MC (W×wt%)	SP (C×wt%)	
SP-M(0)	47.2	42.0	462	218	627	996	0.9	0	0.054
SP-M(0.5)								0.5	0.075
SP-M(1.0)								1.0	0.370
SP-M(1.5)								1.5	0.506
SP-M(2.0)								2.0	0.679
SP-N(2.0)	47.2	42.0	462	218	627	996	0.9	2.0	0.095
SP-P(2.0)	47.2	42.0	462	218	627	996	0.9	2.0	0.063

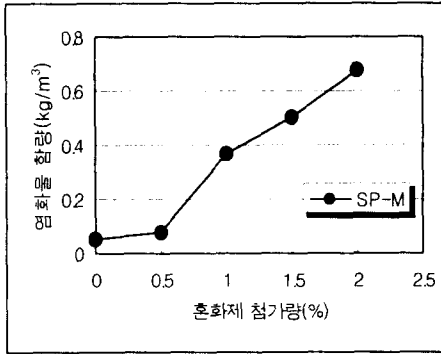


그림1. 혼화제 첨가량별 염화물 함량 측정결과

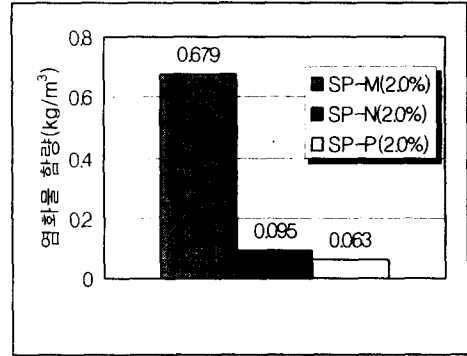


그림2. 혼화제 종류별 염화물 함량 측정결과

표6. 콘크리트 블리딩수의 염화물 함유량 측정결과

구 분	W/C (%)	S/A (%)	단위재료량 (kg/m³)		혼화제 (%)		pH	염화물 함량(kg/m³)	
			C	W	MC	SP		이온전극법	전위차적정법
SP-M(2.0)	94.4	42.0	462	436	0.9	2.0	12.0	0.623	0.100
							2.0*	0.074	0.093

\* 질산용액(HNO<sub>3</sub>) 2% 첨가

표6은 수중불분리 콘크리트의 실제 염소이온 특성을 고찰하기 위하여 블리딩수를 채취하여 전위차 측정기에 의한 방법과 전위차 적정법에 의해 염화물 함량을 측정된 결과이다. 실험결과에서 보는바와 같이 동일 시료에 대해 전위차 적정법의 경우 0.100kg/m<sup>3</sup>로 측정되는 반면, 전위차 측정기(이온전극법)에 의한 염분함유량은 0.623kg/m<sup>3</sup>수준으로 측정되어 약 6배 정도 높게 평가되는 특성을 보였다. 또한 전위차 적정법의 표준시험방법과 유사하게 수용액중의 음이온들의 영향을 배제하기 위해 질산용액(HNO<sub>3</sub>)을 2% 첨가하여 시료중의 pH를 2수준으로 낮추어 염화물 함량을 측정할 경우 두 측정방법간에 유사한 결과치를 보였다.

위의 결과로부터 알 수 있는 바와같이 전위차 측정기에 의한 직접 측정방법은 시멘트의 수용액과 같은 pH가 높을 경우 혼화제 성분중의 음이온들이 염소이온과 동일한 수준의 전위차를 가짐으로써 결과적으로 염소이온으로 평가되어 염화물 함량이 높아지는 결과를 나타내고, pH가 낮은 산성영역에서는 이러한 음이온들의 영향이 배제된다는 것을 검증할 수 있었으며, 실제 염분함유량은 약 0.100kg/m<sup>3</sup>수준으로 콘크리트표준시방서의 염화물 총량규제치 0.3kg/m<sup>3</sup> 이하의 낮은 값을 가진다는 것을 확인할 수 있었다.

따라서 멜라민계 고유동화제의 경우 나프타린계 및 폴리카본산계 혼화제와는 달리 화학성분 및 분자구조에 기인한 OH<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> 및 S<sup>-2</sup> 등과 같은 음이온의 영향으로 전위차 측정기에 의한 염분함유량 측정시 실제보다 과대하게 평가되는 결과를 보였다.

#### 4. 결론

수중불분리 콘크리트의 실용배합을 기준으로 한 멜라민계 고유동화제의 첨가량별 전위차 측정기(이온전극법) 및 전위차 적정법에 의한 염소이온특성 비교분석 실험결과를 종합하면 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 레미콘 공장에서 간편하게 사용할 수 있는 전위차 측정기에 의한 콘크리트의 염분함유량 측정시 멜라민계 고유동화제는 첨가량 증가에 따라 염소이온이 과대하게 평가되는 결과를 보였다.
- 2) 반면에 동일배합조건인 나프타린계 및 폴리카본산계 혼화제의 경우는 거의 영향이 없는 것으로 나타났다.
- 3) 전위차 측정기는 시멘트 수용액과 같이 pH가 높을 경우 혼화제중의 음이온들이 전위차에 영향을 주어 염소이온 농도가 높게 평가되는 결과를 보인다.
- 4) 결과적으로 수중불분리 콘크리트와 같이 멜라민계 고유동화제를 다량 사용하는 특수콘크리트의 염화물 함량 평가는 전위차 측정기에 의한 평가는 적합하지 못하며, 실제 염분함유량은 기준치 이하의 낮은 값을 가진다는 것을 확인할 수 있었다.

#### 5. 참고문헌

- 1) 한국콘크리트학회, "콘크리트 혼화제료", 기문당, 1997.
- 2) 한국산업규격, KS F4009, "레디믹스트 콘크리트", 1994
- 3) 日本建築學會, 建築工事 標準仕様書・同解説, JASS 5-502, "フレッシュコンクリート中の鹽化物の簡易試験方法", 1997.
- 4) 佐藤辛三 外 2人, "水中不分離性コンクリートの混和劑による影響", 土木學會第45回年次學術講演會, 1990.9
- 5) 佐藤 治之 外 2人, "新規高性能減水劑の構造と物性", セメント・コンクリート論文集, No. 49, pp. 222~227, 1995.
- 6) 北天 和重 外 3人, "新規高性能AE減水劑を用いたコンクリート物性", コンクリート工學年次論文報告集, Vol. 18, No.1, pp. 381~386, 1996.