

초기재령에 있어 시멘트 수화에 따른 염화물 고정화 효과

Effects of Chloride Binding on the Cement Hydration at early ages

문소현^{*} 소승영^{**} 소양섭^{***}
Mun, So Hyon So, Seung Yong Soh, Yang Seob

ABSTRACT

Corrosion of steel reinforcement is the most significant factor of deterioration in reinforced concrete structures. Chloride ion is considered one of the most common culprits on the corrosion of steels in concrete.

This study is effect of cement hydraulic degree on the chloride binding in hardened cement pastes. With increasing the cement hydration, cement products such as CSH and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ were increased, and the part of added chloride were binded with them. With respect to A type, in first, the additional contents of chloride of 27.08mM/L in pore solution were reduced as 4.3mM/L at 3 days, 4.0mM/L at 7 days, 3.6mM/L at 28 days.

1. 서론

콘크리트의 성능저하와 내구성 문제는 콘크리트 역사가 시작된 이래 끊임없이 제기되어 많은 연구와 개선이 이루어져 왔으며, 수년전부터 염해에 의한 콘크리트 성능저하 문제가 사회적 관심사로 부각되고 있다. 이는 최근 신도시 건설과 같은 대규모 건설사업이 시행되면서 콘크리트용 골재, 특히 잔골재 부족의 심화로 98년의 경우 전체 잔골재중 해사가 약 48% 정도 사용된 것으로 추정되었다.¹⁾

해사에는 해수에 포함된 염화물이 다량 함유되어 있으므로 충분히 제염하여 사용하여야 하나 해사를 천연 육상 골재의 염화물 함유량 수준으로 세척하는 것은 엄청난 용수와 시간이 소요되기 때문에 잔골재로 해사 사용시 콘크리트내 염화물의 혼입이 불가피하다. 콘크리트내에 혼입된 염화물은 시멘트의 수화가 진행됨에 따라 시멘트 수화물과 결합하여 일정량의 안정한 화합물로 결합됨에 따라 국내외 각국 기준에는 어느정도 염화물 함유량을 허용하는 염화물 허용치가 규정되어 있다.²⁾ 시멘트 수화가 진행됨에 따라 혼입 염화물의 일부는 시멘트 수화물과 고정화 되며, 시멘트 수화물인 CSH겔과 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 등의 양도 증대하게 된다. 시멘트 수화속도는 초기재령에서 최대이며, 시간의 경과에 따라 어느 단계까지 서서히 감소한다.

따라서 본 연구에서는, 콘크리트내 염화물 혼입시 시멘트 수화속도가 최대가 되는 초기재령에 있어서 수화생성물중 콘크리트내 pH를 좌우하는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 생성과 세공용액내 염화물 이온의 거동을 파악하여, 수화도 증진에 따른 염화물 고정화정도를 파악하고자 시차열 분석과 세공용액 분석을 실시하였다.

* 정회원, 전북대학교 건축공학과 박사과정

** 정회원, 전남 담양대학 건축과 교수

*** 정회원, 전북대학교 건축·도시공학과 교수, 공업기술연구소

2. 실험 개요

본 연구는 콘크리트내 염화물 이온의 고정화율평가와 철근부식억제 효과를 증대하기 위한 연구의 일환으로 해사를 통해 콘크리트에 혼입된 염화물의 거동을 세공용액 분석을 통해 평가하였다. 콘크리트에 혼입되거나 침입한 염화물은 비교적 안정한 골재성분과는 화학적 결합을 일으키지 않고 주로 시멘트 수화물과 결합하므로 시멘트 페이스트를 대상으로 하였다. 시멘트 수화가 점진적으로 일어나는 초기 재령을 중심으로, 시멘트 수화도를 TGA(시차열분석)를 이용하여 측정하였으며, 시멘트 경화체의 세공용액 분석은 Cl^- 를 대상으로 하였다.

2.1 사용재료

2.1.1 시멘트

시멘트는 국내 S사의 포틀랜드 시멘트를 사용하였으며 XRF(Pw-1480, Philips, Netherland) 분석으로 측정된 산화물의 조성비는 표.1과 같다.

표.1 시멘트 산화물 조성 (%)

산화물	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

2.1.2 혼합수

혼합수는 세공용액의 이온농도에 영향을 미치지 않기 위해 이온교환수를 사용하였다.

2.1.3 염화물

염화물은 NaCl 특급시약을 사용하였으며 혼합수에 미리 용해시켜 사용하였다.

2.2 배합

배합은 표.2에서와 같이 시멘트 페이스트의 물시멘트비를 50%로 하고 시멘트 페이스트내 염화물을 NaCl 기준 시멘트 중량의 0.08, 0.16, 0.27, 0.54% (Cl^- 으로 환산하였을 경우 시멘트 중량의 0.048, 0.096, 0.162, 0.324%)를 혼입하였다. 배합시 시멘트 중량에 대한 혼입 NaCl량은 국내 콘크리트 염화물 함유 허용치를 기준으로 산정되었다. 국내 기준의 경우 해사에 포함되는 염화물의 허용한도는 해사 절건중량에 대하여 NaCl 환산시 0.04%이하 및 염화물 총량이 콘크리트 1m³당 0.3kg 이하로 규정되어 있는데 콘크리트내 염화물 총량 규제시의 콘크리트 1m³당 허용 염화물 혼입량 0.3kg은 콘크리트 배합시 잔골재량 800kg, 단위시멘트량 350kg 일 경우, 해사의 염화물 함유량이 절건중량의 0.04%일 때를 기준으로 산정된 것이다.³⁾

표.2 시멘트 페이스트 배합표

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)
9.14	14000	7000	0.08	0.048	27.08
			0.16	0.096	54.16
			0.27	0.162	91.39
			0.54	0.324	182.79

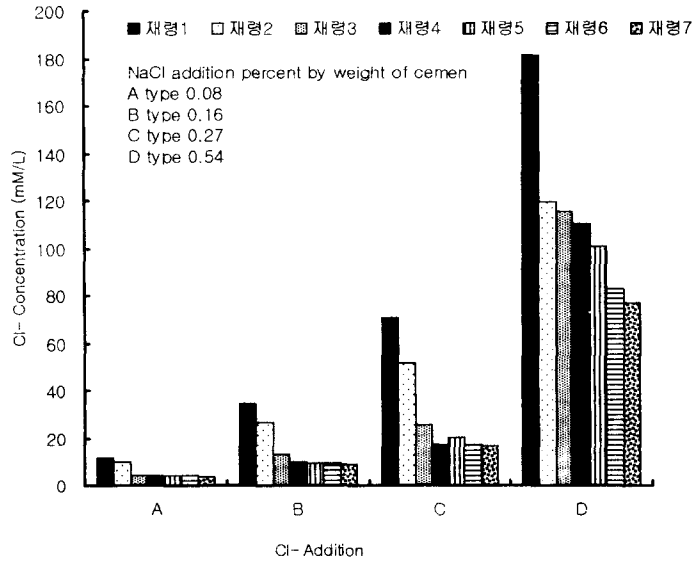


그림 1. 염화물 혼입량에 따른 세공용액내 염화물 이온 농도

표 3 세공용액 분석 결과

	NaCl addition percent by weight of cement	Cl ⁻ addition		pore solution composition Cl ⁻ (mM/L)	Cl concentration in pore solution percent of Cl ⁻ concentration in mix water		NaCl addition percent by weight of cement	Cl ⁻ addition		pore solution composition Cl ⁻ (mM/L)	Cl concentration in pore solution percent of Cl ⁻ concentration in mix water
		percent by weight of cement	in mix water (mM/L)					percent by weight of cement	in mix water (mM/L)		
1	0.08	0.048	27.08	11.4	42.1	5	0.08	0.048	27.08	4.2	15.5
	0.16	0.096	54.16	34.3	63.3		0.16	0.096	54.16	9.4	17.4
	0.27	0.162	91.36	70.8	77.5		0.27	0.162	91.36	17.4	19.0
	0.54	0.324	182.79	181.3	99.2		0.54	0.324	182.79	100.6	55.0
2	0.08	0.048	27.08	9.7	35.8	6	0.08	0.048	27.08	4.1	15.1
	0.16	0.096	54.16	26.4	48.7		0.16	0.096	54.16	9.4	17.4
	0.27	0.162	91.36	51.3	56.2		0.27	0.162	91.36	17.2	18.8
	0.54	0.324	182.79	119.7	65.5		0.54	0.324	182.79	82.6	45.2
3	0.08	0.048	27.08	4.3	15.9	7	0.08	0.048	27.08	4.0	14.8
	0.16	0.096	54.16	12.8	23.6		0.16	0.096	54.16	8.7	16.1
	0.27	0.162	91.36	25.6	28.0		0.27	0.162	91.36	16.7	18.3
	0.54	0.324	182.79	115.3	63.1		0.54	0.324	182.79	76.8	42.0
4	0.08	0.048	27.08	4.2	15.5	28	0.08	0.048	27.08	3.6	13.3
	0.16	0.096	54.16	10.1	18.6		0.16	0.096	54.16	7.8	14.4
	0.27	0.162	91.36	20.1	22.0		0.27	0.162	91.36	-	-
	0.54	0.324	182.79	110.0	60.2		0.54	0.324	182.79	-	-

본 연구에서는 이와 같은 기준에 따라 국내 해사(해저사)의 염화물 함유량 평균치인 0.27%⁴⁾를 기준으로 잔골재량이 700kg, 단위시멘트량이 350kg 일 때 세척하지 않은 해사를 콘크리트용 잔골재로 사용할 경우, 세척하여 50%의 NaCl을 제거 한 해사를 잔골재로 사용할 경우, 국내 기준의 한도치인 절건중량의 0.04% NaCl을 함유한 해사를 잔골재로 사용할 경우 콘크리트에 혼입되는 염화물량을 기준으로 산정하였다.

2.3 공시체 제작 및 양생

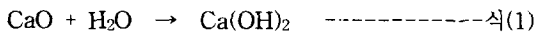
세공용액추출용 공시체는 $\phi 51 \times 100\text{mm}$ 의 PS병을 이용하여 밀봉 제작하였으며, 블리딩에 의한 수화감소를 막고, 세공용액내 염화물의 고른 분포를 위해, 공시체 회전용 기기를 이용하여 24시간 양생후, $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 소요 재령까지 밀봉양생하였다.

2.4 세공용액의 추출과 분석

세공용액 추출을 위한 고압용기는 Barneyback and Diamond⁵⁾, Tritthart⁶⁾에 의해 발표된 고압용기와 유사하게 제작하여 사용하였다. 세공용액 추출액은 1회용 플라스틱 주사기를 통해 외부 공기와 직접접촉 없이 바로 추출하여 화학적으로 불안정한 세공용액이 공기 중의 탄산가스와 접하지 않도록 하였다. 세공용액 추출은 100 ton UTM을 사용하여 $250\text{kg}/\text{cm}^2/\text{min}$ 의 압력을 가해 약 1,500-2,000 kg/cm^2 (30~40ton)에서 10ml 정도 추출하였고 동일 배합의 공시체 2개의 세공용액을 합하여 분석하였다. 세공용액 분석은 추출 후 24시간 이내에 실시하였으며, Cl^- 농도는 액체 크로마토그래프(liquid chromatograph, milupore waters 6000A U.S.A, detector : waters 431 conductivity detector)를 사용하여 측정하였다.

2.5 시차열 분석

시차열 분석용 시료는 알콜을 이용하여 수화를 정지시킨후, 오산화인을 건조제로 사용하는 진공건조기에서 TGA 측정시 까지 보관하였다. 시차열분석은 시차열분석기(TA Instrument Thermal Analyst System)를 사용하여 승온 속도 $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 최고온도 600°C 로 측정하였다. 시멘트 수화물 중 콘크리트의 알칼리도를 좌우하는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 성분이 나타나는 $380 \sim 480^\circ\text{C}$ 범위에서 소비되는 질수의 중량감소율을 측정하여, 식(1)에 따른 분자량으로 전체 중량 중 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 량을 환산하였다.



3. 결과 및 고찰

3.1 세공용액 분석

재령 1일에서 7일까지의 시멘트 페이스트 세공용액의 Cl^- 농도는 표 3 및 그림 1과 같다.

3.1.1 세공용액의 Cl^- 농도

표 3 및 그림 1과 같이 세공용액의 Cl^- 농도는 시멘트 중량에 대한 Cl^- 혼입률에 관계없이 재령이 증가함에 따라 점차 감소하였다. 시멘트 중량에 대한 Cl^- 혼입률이 0.048 %인 경우(A) 재령 1일, 3일, 7일의 세공용액 중 Cl^- 농도는 각각 11.4, 4.3, 3.6 mM/L로 재령이 증가할 수록 감소하여 재령에 따른 시멘트의 수화도 증가로 Cl^- 의 고정화량이 증가함에 따라 세공용액 Cl^- 농도가 저하했음을 나타내고 있다. 그러나 세공용액 중의 Cl^- 농도의 감소폭은 재령이 증가할수록 작아졌다. 재령에 따른 세공용액중의 Cl^- 저하와 감소폭 저하는 배합시 혼입한 NaCl 혼입률과 관계없이 동일한 경향인 것으로 나타났다.

3.1.1 시멘트 수화도 측정

시멘트의 수화도 측정결과는 그림 2와 같으며, A, B, C, D 4 type 에서 모두 재령이 증가함에 따라 시멘트 수화물중의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 양이 증가하는 것으로 나타났다.

시멘트의 수화도는 염화물 혼입에 따른 A, B, C, D 사이의 수화차이는 보이지 않았으며, 시멘트 수화물중 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 그림 2와 같이 450°C부근에서 중량감소율로 측정할 수 있었다. 재령 1일에서의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 량과 7일의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 량은 B type에서 1.9배로 가장 큰 차이를 보이고, 평균적으로 약 1.6배 정도이다. 그러나 이들 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 생성량의 대부분은 그림 2와 같이 재령 3일 이내에 재령 1일의 1.4 배 정도의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 생성됨을 알 수 있으며, 염화물 고정화률 또한 재령 3일을 기점으로 고정화률이 감소하는 것을 알 수 있다.

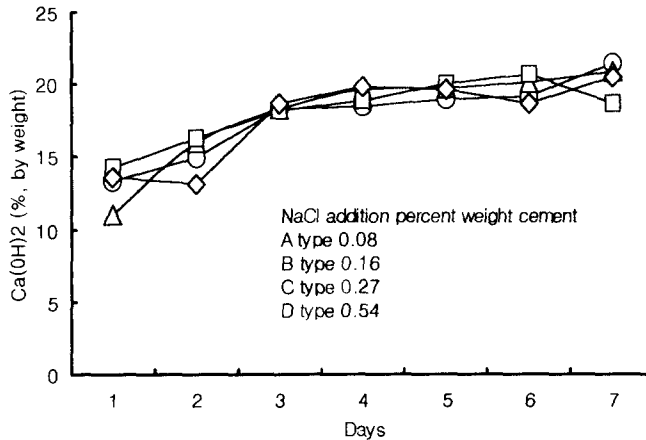


그림 2. 재령에 따른 수산화칼슘 생성량(%)

4. 결 론

1) 세공용액의 Cl^- 농도는 시멘트 증량에 대한 Cl^- 혼입률에 관계없이 재령이 증가함에 따라 감소하였다. 그러나 세공용액 중의 Cl^- 농도 감소폭은 재령 28일에 있어서 세공용액중의 Cl^- 량을 1로 보면 3일에서는 1/3정도, 재령 7일에서는 1/2정도로 급격히 감소하였다. 또한, Cl^- 농도와 감소폭 저하는 배합 시 혼입한 NaCl 혼입률과 관계없이 동일하게 감소하는 것으로 나타났다.

2) 시멘트 수화도 염화물 혼입에 따른 A, B, C, D 사이의 수화차이는 보이지 않았으나, 재령 1일에서의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 량과 7일의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 량은 B type에서 1.9배로 가장 큰 차이를 보이고, 평균적으로 약 1.6배 정도이다. 그러나 이들 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 생성량의 대부분은 그림 2와 같이 재령 3일 이내에 재령 1일의 1.4배 정도의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 생성됨을 알 수 있으며, 염화물 고정화률 또한 재령 3일을 기점으로 고정화률이 감소하는 것을 알 수 있다.

● 참고문헌

1. 한국레미콘공업협회, 레미콘, 통권 제 55호, 1998
2. 河野城隆, "諸外國における 鹽化物量の規定" 콘크리트工学, Vol.25, No.11, 1987, pp.119-121.
3. 과학기술처, "해사활용기술연구(II)" 1992, pp.480
4. 과학기술처, "해사활용기술연구(I)" 1991, pp.138
5. 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.
6. 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.
7. 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.