

시멘트 경화체내 양이온 거동에 관한 연구

A Study on the Behavior of Cation in Cement Paste

윤성진* 소승영** 소양섭***

Yoon, Seong Jin So, Seong Young Soh, Yang Seob

ABSTRACT

It is possible for concrete using sea sand to contain chloride ion as well as cation such as Na^+ and K^+ during mixing process. It is known that some cations such as Na^+ and K^+ remain in pore solution without binding.

In this study, therefore, we intend to inspect the behavior of cations in cement paste as well as NaCl , CaCl_2 and KCl through analysis of pore solution extracted from cement paste with high pressure vessel. As a result, increase of alkali ions by adding sea sand and admixtures to the fresh concrete means use of the cement contained high alkali contents. In this case, alkali ions in pore solution can decrease durability of cement products causing alkali-aggregate reaction or accelerated carbonation. So it needs to be studied.

1. 서론

1980년대 말에서 1990년대 초까지 시행된 대규모 신도시의 건설과 같은 대규모 공사 등으로 인해 골재의 수요가 급증하였으며, 콘크리트용 골재, 특히 잔골재의 부족으로 지역별로 차이는 있겠지만 2000년 현재 해사가 골재채취량의 약 25.97%를 차지하고 있다. 해사에는 해수에 포함된 염화물이 다량 함유되어 있으므로 충분히 세척한 후 사용해야 하지만 해사의 세척에는 엄청난 용수와 시간, 비용이 소요되기 때문에 해사를 잔골재로 사용시 콘크리트내 염화물의 혼입이 불가피하며 이에 각국의 규준에는 어느 정도 염화물 함유량을 허용하는 염화물 허용치가 규정되어 있다. 또한 해사의 사용은 염화물의 혼입 뿐만 아니라 등의 Na^+ , K^+ 등의 양이온도 혼입되며, 이러한 양이온은 콘크리트 내 세공용액의 OH^- 이온과의 서로 다른 결합력으로 철근의 부식에 영향을 미치는 세공용액내의 Cl^- 량과 pH를 변화시키고, 세공용액의 조성을 변화시키는 것으로 알려져 있다.

따라서 콘크리트의 내구성에 영향을 미치는 Na^+ , K^+ 등의 양이온의 거동에 대한 연구가 필요하며, 시멘트 경화체내 양이온의 거동을 파악하기 위해서는 세공용액의 분석이 필요하다.

본 연구에서는 콘크리트 비빔시에 첨가될 수 있는 염화물의 종류를 달리하여 혼입한 시멘트 경화체

* 정회원, 전북대학교 건축공학과 석사과정

** 정회원, 담양대학 건축과 교수

*** 정회원, 전북대학교 건축학부 교수

를 대상으로 하여 세공용액의 추출 및 분석을 통해 양이온의 거동을 살펴보고자 하였다.

2. 실험계획 및 방법

2.1 사용재료

(1) 시멘트

국내 S사의 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였으면 KS L 5201 규격품으로 그 화학적 성질은 표 1과 같다.

표 1 시멘트의 화학적 성질

Chemical component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	FeO ₃	MgO	SO ₃	Ig.loss
Component ration(%)	20.60	5.58	62.49	3.23	2.28	2.14	1.7

(2) 혼합수

혼합수는 세공용액의 이온 농도에 영향을 미치지 않기 위해 이온 교환수를 사용하였다.

(3) 염화물

국내에 시판 중인 NaCl, KCl, CaCl₂를 혼합수에 미리 용해시켜 사용하였다.

2.2 배합

공시체는 물시멘트비 55%, Cl⁻ 혼입량은 단위 시멘트량 350kg, 단위잔골재량 800kg일 경우, 국내 해사의 평균 염화물 함유량 평균치인 0.27%를 기준으로 전체 잔골재를 해사로 사용하였을 경우, 잔골재량의 1/2을 해사로 사용하였을 경우와 국내 규준인 잔골재 절건 중량의 0.02%, 0.04%, 0.07%를 사용하였을 경우의 염화물량을 NaCl, KCl, CaCl₂량으로 각각 환산하여 혼입하였다.

표 2 배합 표

Type	Cement (g)	Sand (g)	Water (g)	Cl ⁻ percent by weight of sand(%)	Cation percent by weight of addition(%)
P0	350	(800)	192.5	0	NaCl : 39.34 CaCl ₂ : 53.06 KCl : 52.45
				0.02	
				0.04	
				0.07	
				0.1	
				0.135	
				0.2	
				0.27	

2.3 공시체의 제작 및 양생

공시체는 첨가된 염화물의 종류에 따라 각각 5개씩 $\phi 45 \times 70\text{mm}$ 의 PS bottle을 이용하여 밀봉 양생 시켰으며, 이때 공시체의 균일한 수화와 염화물의 균일한 분포, 블리딩의 최소화를 위해 24시간동안 공시체 회전기를 이용하여 경화시켜 소정 기간 동안 양생하였다.

2.4 세공용액의 추출 및 분석

세공용액 추출을 위한 장치는 P.Longuet에 의해 고안되어 R.SBarneybeck와 S.Diamond, Tritthart에 의해 개량된 장치와 유사하게 제작하여 사용하였으며, 세공용액 추출은 1회용 플라스틱 주사기를 사용하여 추출하였고 이때 화학적으로 불안정한 세공용액이 공기중의 탄산가스와 접하지 않도록 하였다. 세공용액의 추출은 100ton 능력의 UTM을 사용하여 $250\text{kg/cm}^2 \cdot \text{min}$ 의 재하속도로 약 $1,500 \sim 2,000\text{kg/cm}^2 \cdot \text{min}$ (30~40ton)에서 5~10ml정도의 세공용액을 추출, 24시간이내에 분석하였으며 이온 분석에는 원자흡수분광광도계(AAS)를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 혼입염화물의 양이온 농도를 ppm단위로 환산하여 나타낸 것이다.

NaCl을 혼입한 경우 Na^+ 이온의 농도는 1266ppm에서 17095ppm에 달하며, CaCl_2 를 혼입한 경우 Ca^{2+} 이온의 농도는 2498ppm에서 33725ppm, KCl의 경우 K^+ 의 농도는 1644ppm에서 22194ppm에 달하였다.

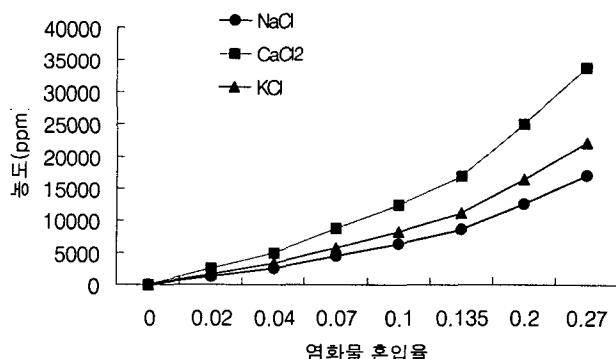


그림 1 혼입 양이온의 농도

3.1 재령에 따른 양이온의 농도변화

그림 2는 염화물을 혼입하지 않은 공시체의 재령 경과에 따른 양이온의 농도변화를 나타내고 있다. 재령 7일에서 49일까지의 농도변화를 나타낸 그래프로, Ca^{2+} 의 농도는 매우 낮은 값인 70ppm 이하로 측정되었으며 재령이 경과함에 따라서 그 양이 점차 감소하는 경향을 보였으나, Na^+ 와 K^+ 이온은 증가 경향을 보였다. Ca^{2+} 이온의 감소는 Ca^{2+} 이온이 시멘트 수화물 속에서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 결정체를 형성하기 때문으로 사료된다.

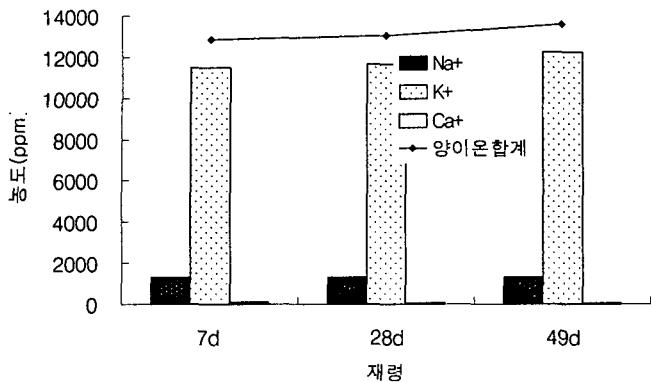


그림 2 재령에 따른 농도변화

3.2 염화물 종류에 따른 양이온의 농도

그림 3, 4 및 5는 49일 재령에서 혼입 염화물의 종류 및 혼입율에 따른 농도변화를 나타낸 것이다. NaCl과 KCl을 혼입한 경우 혼입된 양이온의 종류에 따라 같은 종류의 양이온의 농도 상승을 관찰할 수 있었으나 CaCl₂는 혼입율과는 관계없이 일정한 농도값을 보이고 있었다. NaCl, KCl을 혼입한 공시체의 실험 결과에서 혼입된 양이온은 시멘트 수화물과 어떠한 고정화 현상도 보이지 않으며, 혼입량 대부분이 세공용액 중에 남아 있음을 알수 있었다. CaCl₂를 혼입한 공시체에서는 커다란 농도변화를 볼수 없었다. 이는 전술한 바와 같이 Ca²⁺이온이 수화물 내에 결정체로 존재하고 있기 때문으로 사료된다.

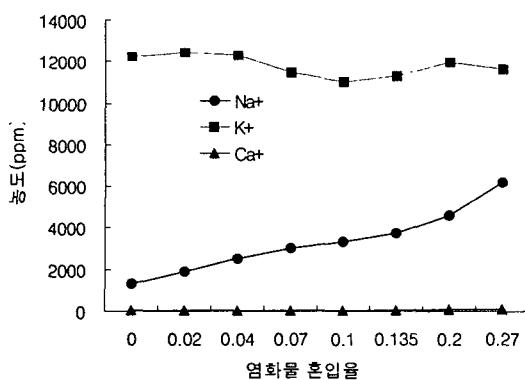


그림 3 NaCl을 혼입한 공시체의 양이온 농도

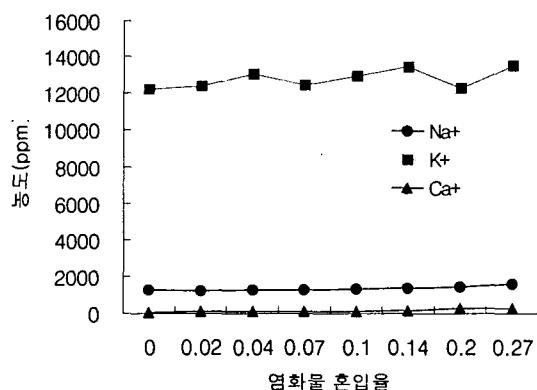


그림 4 CaCl₂를 혼입한 공시체의 양이온 농도

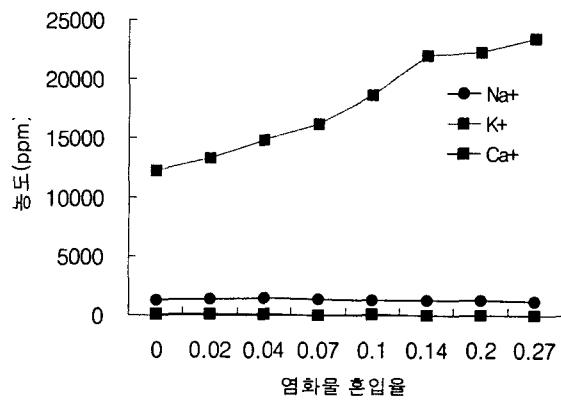


그림 5 KCl을 혼입한 공시체의 양이온 농도

그림 6은 각각의 공시체에서 추출한 세공용액 내의 Na^+ 와 K^+ 이온의 농도 합을 혼입율에 따라 나타낸 그래프이다. 같은 양의 Cl^- 과 결합하고 있더라도 결합된 양이온의 종류에 따라 세공용액 중에 존재하는 양이온의 농도는 달라지고 있다.

그림 7은 염화물을 혼입하지 않은 공시체에서 측정된 양이온 농도의 합을 1로 보았을 때, 각각의 혼입율과 염화물 종류에 따라 측정된 양이온의 농도를 나타낸 값이다. NaCl 을 혼입한 경우, 혼입율에 따라서 1.06~1.3배의 높은 값을 보이며, CaCl_2 의 경우 1.0~1.14배, KCl 을 혼입한 경우에는 1.08배에서 최대 1.82배의 높은 농도를 보이고 있다.

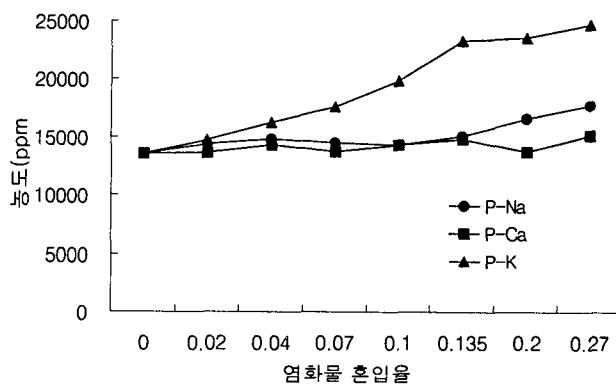


그림 6 공시체 내의 양이온 농도의 합계

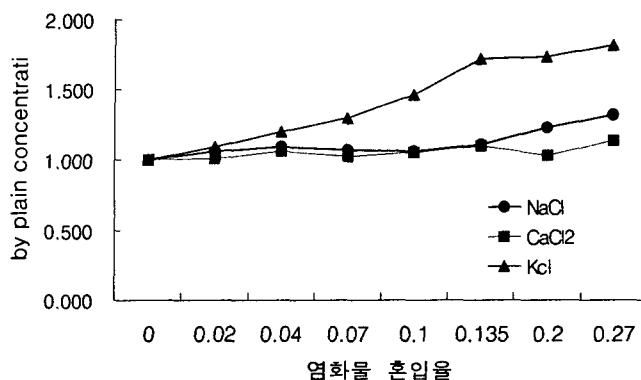


그림 7 염화물을 혼입하지 않은 공시체와 비교한 양이온의 비율

4. 결 론

이상의 실험에서 얻어진 결론은 다음과 같다.

- (1) Cl⁻이온과 함께 혼입된 양이온은 고정화되지 않으며, 세공용액 중에 존재하여 세공용액 중의 알칼리량을 높이는 역할을 한다.
- (2) 비빔시 해사 및 혼화제의 사용으로 인한 알칼리 이온의 혼입은 결과적으로 알칼리량이 높은 시멘트를 이용한 경우와 같은 것으로 사료된다.
- (3) 이러한 경우 세공용액 내에 존재하고 있는 알칼리 이온들은 알칼리 골재반응 및 중성화 측진 등으로 콘크리트 구조물의 내구성 저하를 유발시킬수 있으므로 이에 대한 보완 연구가 필요할 것으로 사료된다.

참고문헌

- 1) <http://www.aak.or.kr>(글재협회 홈페이지)
- 2) 小林一輔, “塩化ナトリウムの混入がモルタルの諸性状に及ぼす影響”, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.12-1, 1990, pp. 465-470.
- 3) R. S. Barneback, Jr. and Sidney Diamond, "Expression and analysis of pore fluids from hardened cement pastes and mortars", Cement and Concrete Research, Vol.11, 1981, pp. 279-285,
- 4) 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. 1525-1533