

비소성 시멘트 경화체내 염화물 고정화 특성

The Characteristics of Chloride Fixation in Non-Sintering Cement Matrix

문 경 주* 형원길** 박원춘** 소승영*** 소 양 섭***
Mun Kyoung-Ju Hyoung Won-Kil Park Won-Chun So Seung-Young Soh Yang-Seob

ABSTRACT

This research investigates the characteristics of chloride fixation in non-sintering cement(NSC) matrix. NSC was manufactured by adding phosphogypsum and slack lime to granulated blast furnace slag as sulfate and alkali activators. As a result, the concentration of chloride ion in pore solution of NSC-solidified matrix is more low than that of OPC-solidified matrix containing the same chloride content in cement paste. Also, the concentration of chloride ion in pore solution of NSC-solidified matrix is similar with that of BSC-solidified matrix containing the same chloride content in cement paste.

1. 서론

콘크리트 내의 염화물 이온은 콘크리트 비빔시 조기 강도 증진을 위해 사용한 혼화제에 염화물이 함유되거나 완전하게 염분을 제거하지 않은 해사의 사용 및 구조물이 완공된 후 해수나 해염입자, 동결기의 노면 동결 방지를 위해 살포되는 용빙제의 염분 등이 콘크리트 표면에 부착하여 외부로부터 콘크리트로 유입된다. 콘크리트 내부 철근의 부동태를 파괴하는 유해한 성분에는 할로젠이온(Cl^- , Br^- , I^-), 황산이온(SO_4^{2-}) 또는 황화물(S^{2-}) 등의 음이온이 있다. 염화물 이온(Cl^-)은 그 작용이 가장 강할 뿐만 아니라 콘크리트내로 혼입되기도 쉬워 콘크리트내의 철근 부식에 대해 가장 유해한 이온 중의 하나이다. 염화물 이온은 부동태 피막의 약점에 흡착하여 피막을 국부적으로 파괴하므로 철근 표면에 공식(孔蝕)을 일으키는 원인이 되며, 더욱이 콘크리트가 중성화되면 부식의 진행은 가속화된다^{1,2)}. 콘크리트 내에 매입된 철근이 부식하면, 그 체적은 본래의 2.5~4배까지 팽창하고, 그 팽창압으로 피복콘크리트에 균열을 발생시켜 그 균열을 통해 산소나 물의 공급이 용이하게 되면 철근의 부식은 더욱 촉진된다. 이러한 작용이 장기간 반복될 경우 피복콘크리트가 박락하여 구조물의 성능을 현저히 저하시킨다.

본 노고에서는 무기계 산업폐기물을 자극제로 이용한 비소성 시멘트(Non-Sintering Cement, NSC)의 철근 콘크리트 구조물에 적용성을 평가하기 위해 임의의 염화물을 혼입하여 고정화 성상을 살펴보고, ASTM 기준 및 JCI 기준에 의거하여 가용성 염화물 및 전염화물을 측정함으로써 현재 보편적으로 활용되고 있는 해사의 사용 여부를 평가해보고자 하였다.

2. 실험계획 및 방법

* 정회원, (주)한일 부설연구소 소장, 공학박사

** 정회원, 영남대학교 건축학부 전임강사, 공학박사

*** 정회원, 지오콘머테리얼(주) 상무이사

**** 정회원, 전북대학교 건축·도시공학부 교수, 공업기술연구센터, 공학박사

2.1. 사용재료

1) 시멘트

비소성 시멘트(NSC)의 제조를 위해 고로슬래그 미분말(GBFS)과 수화반응 유도를 위한 황산염 자극제로는 N사의 인산제조시 폐기물로 배출되는 폐인산석고(PG)를, 알칼리 자극제로는 공업용 소석회(SL)와 그리고 D사에서 소다회(Na_2CO_3) 제조 공정중에 폐기물로 배출되는 폐석회(WL)를 사용하였다. PG는 0.5% 석회 수용액에 20℃에서 5분 동안 세척되었으며 이때 석회 수용액중 PG의 비율은 중량비로 14% 였다. 세척, 중화처리된 PG를 450℃에서 하소한 II형 무수석고(APG) 상태와 80℃에서 건조한 이수석고(DPG) 상태로 전이시켜 미분쇄하여 사용하였다. WL은 배출상태의 것을 90℃에서 1일 건조한 후 미분쇄하여 사용하였다. NSC와 물성을 비교하기 위한 보통포틀랜드시멘트(OPC)는 D사의 것을 사용하였다. 고로슬래그 시멘트(Blast-furnace Slag Cement, 이하 BSC)는 OPC와 GBFS를 50:50으로 혼합하여 제조하였다. 사용재료의 물리·화학적 성질은 Table 1에 나타난 것과 같다.

Table 1 Chemical composition and physical properties of raw materials.

Item Type	Oxide composition(%)											Blaine (g/cm^2)	Density (g/cm^3)
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	TiO_2	SO_3	LOI		
GBFS	34.76	14.50	41.71	0.48	6.87	0.14	0.44	0.03	0.62	0.13	0.23	4,600	2.91
APG	1.34	0.12	40.97	0.04	-	0.06	-	0.64	0.05	54.93	0.81	4,300	2.88
DPG	1.08	0.07	32.28	0.21	0.05	-	-	0.58	0.04	43.29	22.37	4,100	2.36
SL		0.19	65.88	0.12	1.03	-	-	-	0.03	1.13	31.51	5,400	2.27
WL	4.88	1.62	42.12	1.35	6.89	0.11	1.89	0.02	0.02	3.12	33.17	4,100	2.22
OPC	20.88	5.39	64.73	2.38	1.51	0.27	0.22	-	1.33	1.65	2.04	3,300	3.15

2) 혼합수 및 염화물

혼합수는 염화물 농도에 영향을 미치지 않기 위해 이온교환수를 사용하였으며, 혼입염화물은 NaCl 특급시약을 이용하여 염화물 이온량으로 환산하여 사용하였으며 혼합수에 미리 용해시켜 사용하였다.

2.2 실험방법

1) 배합 및 시험체 제작

NSC는 APG를 주자극제로 12% 사용한 NSC1과 DPG를 주자극제로 17% 사용한 NSC2로 2종류의 NSC를 제조하였다. Table 2에 염화물 이온 고정화 특성 평가를 위한 시멘트 페이스트의 배합을 나타내었다. 공시체는 물시멘트비 55%로 하였으며, Cl^- 혼입량은 시멘트 중량에 대한 Cl^- 량의 비율이 0.046%, 0.229%, 0.617%로 하였을 경우의 Cl^- 의 양을 NaCl의 분자량으로 환산하여 혼입하였다.

시험체 제조는 원재료들이 충분히 혼합되도록 건비빔한 후, 물을 가해 모르타르 믹서로 1분 30초 동안 비빔하여 페이스트를 제조하였으며, 이를 5×5×5cm인 몰드에 타설하여 표준 양생실(20℃, 50%RH)에서 1일간 양생한 다음 20±2℃인 수중에서 양생하여 시험체를 제작하였다.

2) 공시체 제작 및 양생

분말시료를 이용한 염화물 추출 실험을 위한 공시체는 첨가된 염화물의 종류에 따라 ø45×70mm의 PS bottle을 이용하여 밀봉 양생시켰으며, 이때 공시체의 균일한 수화와 염화물의 균일한 분포, 블리딩의 최소화를 위해 24시간동안 공시체 회전기를 이용하여 경화시켜 소정 기간 동안 양생하였다. Fig. 1에 공시체 회전기의 외관을 나타내었다.

3) 염화물 추출 및 분석

염화물 추출은 JCI 및 ASTM 규준에 의거하여 각각 실시하였으며^{3,4)}, 상호 규준에 따른 염화물 고정화량을 염화물 이온량을 측정하여 상호 비교 분석 하였다. 염화물 이온량의 측정은 전위차 적정장치(Orion 950), 염화물 측정용 이온선택성 전극봉(Ionplus Combination, Ion Selective Electrode, 9617BN)을 이용하여 실시하였으며, 여과 용액의 염화물 농도를 측정하기 위해 이온세기 조절액인 SIA(5M NaNO₃)와 간섭발생시 사용되는 이온세기 조절액인 CISA(HNO₃+15gNaBrO₃)용액을 적정시 첨가하였다.

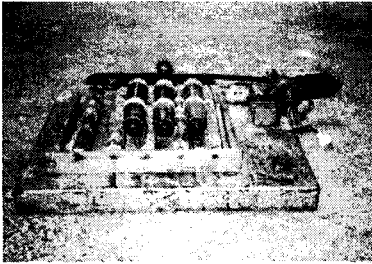


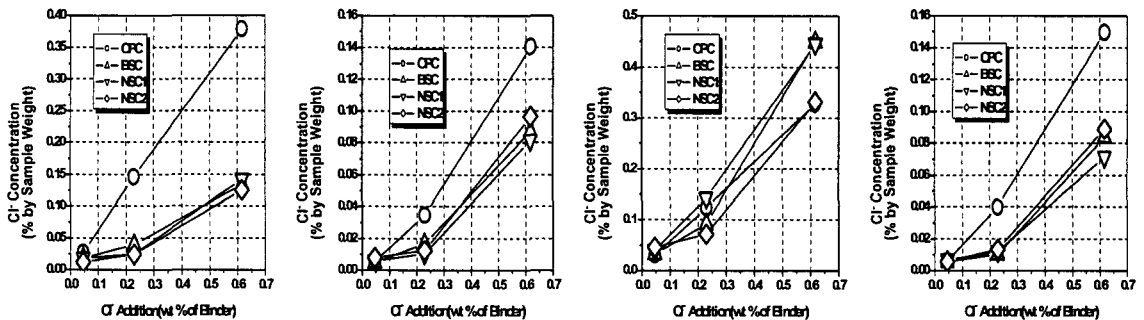
Fig. 1 Appearance of rotator for making of specimens.

Table 2 Mix proportions of cement pastes.

Type	Cl ⁻ percent by weight of Sand(%)	Cl ⁻ percent by weight of Cement(%)	Cement (g)	Water (g)
1	0.02	0.046	350	192.5
2	0.1	0.229		
3	0.27	0.617		

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 재령 28일의 경화체의 염화물량을 ASTM 및 JCI 규준에 의거하여 추출 가용성 염화물 및 전염화물을 측정하여 샘플시료의 중량에 대한 비율로 나타낸 것이다. NSC1, 2에서 추출된 염화물량을 살펴보면 염화물 혼입량에 관계없이 BSC와는 거의 동일하며 OPC와 비교하면 실험방법에 관계없이 매우 낮은 값을 나타내고 있어 NSC의 염화물 고정화 효과가 OPC에 비하여 우수함을 확인 할 수 있다. 실험방법에 따라 비교하면 보면 JCI 규준에 의거하여 측정한 전염화물을 제외한 염화물 측정치의 경향이 거의 유사하게 나타나고 있다. NSC Type 시멘트의 염화물 고정화 메커니즘을 X선 회절 분석을 통해 살펴보았다.



a) Acid soluble Cl⁻(ASTM) b) Water soluble Cl⁻(ASTM) c) Acid soluble Cl⁻(JCI) d) Water soluble Cl⁻(JCI)

Fig. 2 Determination Cl⁻ in powder sample (curing age of 28days, wt % of cement).

Fig. 3에 나타난 염화물을 혼입한 시멘트 경화체의 재령 28일 X선 회절 분석결과를 살펴보면 OPC 나 BSC와 비교하여 3CaO · Al₂O₃ · CaCl₂ · 10H₂O(Friedel's slat)이 생성되지 않음을 확인 할 수 있다.

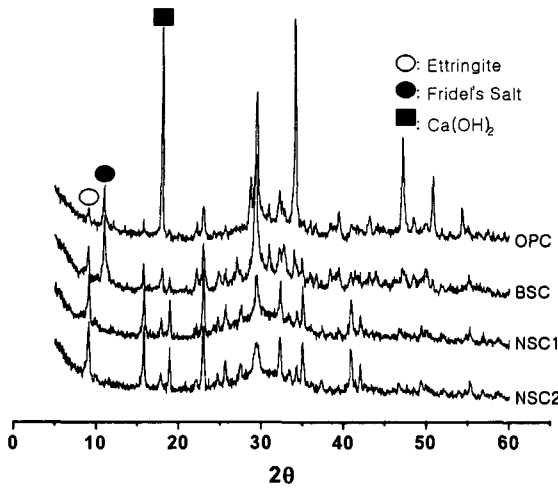


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of chloride-containing cement cured for 28 days.

이를 통해 NSC의 염화물 고정화 성상은 시멘트 경화체내에 염화물 존재시 생성되는 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Friedel's slat)의 형태에 의한 고정화보다는 C-S-H겔을 골격으로 생성되는 ettringite의 치밀한 미세구조 내에 염화물이온이 강하게 밀봉 및 흡착되어 용매에 의해 추출이 되지 않는 것으로 사료된다. 또한 NSC는 염화물 이온 중 물에 쉽게 용해되어 이온상태로 되어 강재의 부식에 영향을 미치는 것으로 알려진 가용성 염화물량이 OPC와 비교하여 낮게 측정된 결과를 통해 현재 국내 콘크리트 시방서에서 허용하는 범위내로 염화물 혼입량을 규제한다면 철근 구조물에 사용하여도 구조물의 내구성에 커다란 영향을 끼

치지 않을 것으로 사료된다.

4. 결론

- 1) NSC 경화체에서 추출된 염화물량을 살펴보면 염화물 혼입량에 관계없이 BSC와는 거의 동일하며 OPC에 비해 낮음을 통해 염화물 고정화 효과가 뛰어난 것을 확인할 수 있다.
- 2) NSC의 염화물 고정화 성상은 시멘트 경화체내에 염화물 존재시 생성되는 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Friedel's slat)의 형태에 의한 고정화보다는 C-S-H겔을 골격으로 생성되는 ettringite의 치밀한 미세구조 내에 염화물이온이 강하게 밀봉 및 흡착되어 용매에 의해 추출이 되지 않는 것으로 사료된다.
- 3) NSC는 염화물 이온 중 물에 쉽게 용해되어 이온상태로 되어 강재의 부식에 영향을 미치는 것으로 알려진 가용성 염화물량이 OPC와 비교하여 낮게 측정된 결과를 통해 현재 국내 콘크리트 시방서에서 허용하는 범위내로 염화물 혼입량을 규제한다면 철근 구조물에 사용하여도 구조물의 내구성에 커다란 영향을 끼치지 않을 것으로 사료된다.

참고문헌

- 1) 문경주, "산업폐기물을 이용한 비소성 시멘트 및 콘크리트의 특성", 전북대 박사학위논문, 2004. 2
- 2) 小林一輔, "コンクリート構造物の耐久性診断シズ"1, "コンクリート構造物の早期劣化と耐久性診断", 森北出版株式會社, 1991.
- 2) Japan Concrete Institute, SC4 「硬化コンクリート中の含まれる塩分の分析方法(案)」
- 4) American Society for Testing and Material,
 - C 1152(Standard Test for Acid-Soluble Chloride in Mortar and Concrete)
 - C 1218(Standard Test for water-Soluble Chloride in Mortar and Concrete)