

저발열형 시멘트 콘크리트의 염소이온 침투 · 확산에 대한 저항성

The Resistance of Penetrability and Diffusion of Chloride Ion
in Blended Low Heat Type Cement Concrete



문한영*

Moon, Han-Young



신화철**

Shin, Hwa-Cheol

ABSTRACT

Blended Low Heat type cement is ground granulated blast furnace slag and fly ash mixed ternary with ordinary portland cement. From the viewpoint of X-ray patterns of domestic LHC, the main components of cement such as C_2S , C_3A , C_3S are considerably reduced. Therefore the heat evolution of LHC paste is 42cal/g lower than that of OPC paste. At early age, the compressive strength development of LHC concrete is delayed, but the slump loss ratio of fresh concrete is reduced more than 20% with elapsed time.

The penetrability of LHC is lower than that of OPC by 1/7.8 with the penetrability of chloride ion into the concrete until the age of 120days. And the PD Index value of LHC is $0.44 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$, which indicates only 39.3% of OPC.

From the Mercury Intrusion Porosimetry test of cement paste, we know that the pore size of LHC is more dense than that of OPC by production of C-S-H.

Keywords : low heat type cement, blast furnace slag, fly ash, X-ray pattern, chloride ion, penetrability, diffusion, PD Index, C-S-H, pore size, MIP

* 정회원, 한양대학교 공과대학 토목공학과 교수

** 정회원, 한양대학교 토목공학과 박사과정

• 본 논문에 대한 토의를 1999년 12월 31일까지 학회로 보내주시면 2000년 2월호에 토의회답을 게재하겠습니다.

1. 서 론

콘크리트 구조물이 해양환경 하에 축조될 경우 해상의 조풍(潮風), 파랑(波浪), 조류(潮流)와 간만(干滿)의 차 및 건습의 반복작용에 의한 물리적 요인과 해수중의 염소이온, 마그네슘이온, 황산염이온 및 나트륨이온과 같은 염류 등의 환경에 장기간 노출될 경우 화학적인 침식작용으로 인하여 콘크리트 구조물의 성능이 저하될 뿐만 아니라 콘크리트 중의 철근이 부식되어 내구성이 크게 떨어지는 문제점이 종종 발생되고 있다.⁽¹⁾

그런데 근년에 와서 영종대교, 서해대교 및 광안대교 등과 같은 대형 해상 콘크리트 교량이 건설중에 있으며, 새로운 해양구조물에 대한 건설계획이 점차 증가하고 있는 추세이다. 그러므로 해상에 시공되는 대형콘크리트 구조물의 강도 및 내구성을 포함한 품질을 향상시키기 위한 방안으로 콘크리트의 고품질화 및 고성능화에 대한 연구가 국내외에서 활발히 진행되고 있다.^(2,3)

일반적으로 콘크리트의 고성능 및 고품질화를 확보하기 위하여 콘크리트의 물-시멘트비를 크게 감소시켜주거나 또는 단위시멘트량을 대폭 증가시켜주는 등의 방안을 강구하고 있으나 시멘트 수화열에 의한 콘크리트 내부의 온도가 크게 상승되며 온도응력에 의한 균열이 발생하는 문제점이 발생하게 된다.⁽⁴⁾

특히 최근 대형 또는 고강도 콘크리트 구조물의 수화열을 저감시키며 내구성을 향상시키기 위한 목적의 일환으로 저발열형 시멘트 콘크리트에 대한 연구성과가 국내에서도 발표되고 있다.^(5,6)

저발열형 시멘트의 종류로는 광물질혼화재를 첨가한 혼합계와 시멘트 조성광물을 조절한 벨라이트계로 크게 구분되며, 미국에서는 벨라이트계 저발열시멘트를 규격화하여 대규모 콘크리트 구조물에 사용한바 있으며,⁽⁷⁾ 일본에서도 1997년에 JIS R 5210으로 규격화 하므로써 활용범위가 크게 확대될 것으로 기대된다.

본 연구에서는 KS L 5201 포틀랜드시멘트에 규정되어 있는 4종 저열포틀랜드시멘트와는 달리 2종류의 광물질혼화재를 사용한 혼합계 저발열형 시멘

트를 사용하였다. 이 시멘트는 고로슬래그 미분말, 플라이애시 등과 같은 광물질혼화재를 혼합하므로써 시멘트 수화열의 저감효과, 굳지 않은 콘크리트의 유동성 향상, 장기재령에서의 강도증진 및 화학적 침식에 대한 저항성개선 등의 장점이 있는 반면 초기재령에서의 강도발현이 지연되고 광물질혼화재의 혼합비율에 따라 중성화속도가 빨라지는 점 등의 문제점도 지적되고 있다.⁽⁸⁾

본 연구에서는 국산 혼합계 저발열형 시멘트를 사용하여 제조한 콘크리트(이하 저발열시멘트 콘크리트로 약함)의 기초적 물성을 알아보고자 강도 및 유동성실험을 실시하였으며 염소이온에 대한 저항성을 평가하기 위한 목적으로 염소이온 침투저항성실험, 촉진 염분확산실험 등을 실시하고 시멘트의 화학성분 분석 및 수은압입법에 의한 공극 크기와 분포 등을 통해 결과에 대한 고찰을 하였다.

2. 실험개요

2.1 사용재료

(1) 시멘트 및 광물질혼화재 : 시멘트는 보통포틀랜드시멘트(이하 OPC 또는 보통시멘트로 약함) 및 국내 D사에서 제조한 혼합계 저발열형 시멘트(이하 LHC 또는 저발열시멘트로 약함)를 사용하였으며, 광물질혼화재로는 고로슬래그 미분말과 플라이 애시를 사용하였고 이들의 화학성분 및 물리적 성질은 Table 1과 같다.

(2) 골재 : 잔골재는 해사를 세척하여 사용하였으며, 굵은 골재는 부순돌을 사용하였다. 이들 골재의 물리적 성질은 Table 2와 같다.

(3) 화학혼화제 : 리그닌 술폰산계 고축합물이 주성분인 AE감수제 (AE water reducing agent :이하 AE-WRA로 약함)를 사용하였으며, 화학성분 및 물리적 성질은 Table 3과 같다.

2.2 실험방법

(1) X-ray 회절분석 : 시멘트의 조성광물을 측정하기 위하여 X-ray 회절분석을 실시하였으며, 측

Table 1 Chemical composition and physical properties of cement and mineral admixtures

Items Type	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	Ig. loss (%)	Specific gravity	Blaine (cm ² /g)
OPC	20.68	5.16	3.02	62.42	4.71	2.42	1.36	3.15	3,438
LHC	35.67	12.38	3.31	39.77	4.42	2.41	1.10	2.77	4,080
GGBF Slag	31.93	13.27	0.26	42.73	6.53	3.11	0.21	2.94	4,559
Fly ash	59.25	24.15	6.06	5.80	1.22	0.36	3.95	2.35	4,720

Table 2 Physical properties of aggregate

Items Type	G _{max} (mm)	Specific gravity	Absorption (%)	Fineness modulus	Unit weight (kg/m ³)	Percentage of solids (%)	Remark
Fine aggregate	-	2.60	1.50	2.66	1,620	61.8	Comp. strength
	-	2.60	1.20	2.50	1,620	62.3	ASTM and Dhir
Coarse aggregate	20	2.63	0.78	6.80	1,741	65.4	Comp. strength
	10	2.63	0.80	6.31	1,410	53.6	ASTM and Dhir

Table 3 Chemical composition and physical properties of AE water reducing agent

Component	Specific gravity	Characteristic	Standard dosage (C×%)
Lignin sulfonate composites	1.245±0.005	Dark brown	0.2~0.5

정조건은 CuK(Ni, filter) 35kV, 20mA, Scan Speed 80/min, Full Scale 14cps, 2θ = 5~60° 로 하였다.

(2) 시멘트의 미소수화열 측정 : 물-시멘트비 50%인 시멘트 페이스트를 제조하여 경과시간별 수화발열 및 누적수화발열량을 측정하기 위하여 미소수화열량계(Conduction Calorimeter)의 온도조건을 23℃로 정하여 72시간까지의 수화발열량을 측정하였다

(3) 강도 측정 : φ10×20cm 원주형공시체를 제조하여 20±1℃의 수중에서 양생한 후 KS F 2405에 의하여 재령별 압축강도를 측정하였으며, 인장강도는 재령 28일에서 KS F 2423에 의하여 측정하였다.

(4) 염소이온 침투저항성 평가 : ASTM C 1202에 의하여 φ10×20cm 원주형공시체를 물-시멘트비에 따라 각각 3개씩 제조하여 상단을 5cm정도 절단한 후 두께 5cm의 콘크리트 시험편을 만들

어 Fig. 1과 같이 Applied Voltage Cell을 구성하였다.

이때 Applied Voltage Cell양측에 60±0.1V의 직류전류를 공급하여 30분 간격으로 6시간까지 측정된 전류값을 각각의 시간에 대해 적분한 전하량을 누적하여 통과전하량을 구하였다.

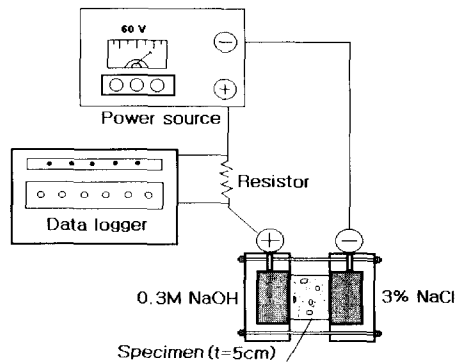


Fig. 1 Test set-up for ASTM C 1202

(5) 전위차 측정 염분확산 : Dhir가 제시한 방법에 의하여⁽⁹⁾ $\phi 10 \times 20\text{cm}$ 원주형공시체를 제조하여 재령 28일간 수중 양생한 후 두께 2cm로 절단한 시험편으로 확산셀을 구성한 후 내부에는 증류수, 외부에는 5mol(이하 M로 약함)의 NaCl용액으로 채운 뒤 Fig. 2와 같이 확산셀 내부에 직류전압 10V를 통전시켜 확산셀 내부의 염소이온농도를 경과시간에 따라 Salt Meter로 측정하였다.

(6) 미세공극측정 : 시멘트 경화체의 공극크기 분포를 측정하기 위하여 수은압입법(mercury intrusion porosimetry : 이하 MIP로 약함)을 실시하였으며 측정조건은 접촉각 130° , 최대압력 6,000psi으로

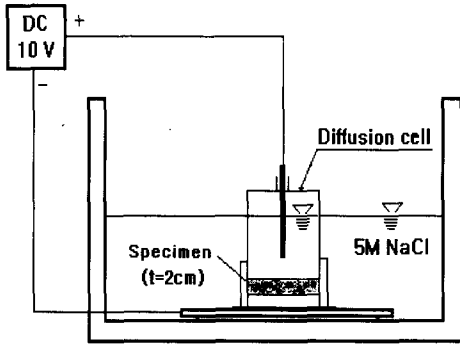


Fig. 2 Test set-up for Dhir's method

표면장력이 485dyne/cm인 수은을 시멘트경화체에 압입하였다.

2.3 콘크리트의 배합

2종류의 시멘트를 사용한 콘크리트의 유동성, 압축강도, 염소이온의 침투 및 확산정도를 측정하기 위하여 Table 4에서와 같이 배합조건을 달리하여 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 저발열 시멘트의 화학성분

저발열시멘트의 조성광물을 알아보기 위하여 X-ray 회절분석을 실시하여 보통시멘트와 비교한 것이 Fig. 3이다.

이 그림에서 보통시멘트는 조성광물의 전형적인 고유 피크를 나타내고 있으나, 저발열시멘트는 고로슬래그 미분말과 플라이애시가 다량 혼합된 시멘트이므로 비정질의 석영(Quartz)피크가 크게 나타난 반면 보통시멘트의 주요 조성광물의 양이 크게 감소되었음을 알 수가 있다. 그래서 저발열시멘트의 화학성분을 보통시멘트와 비교해 보면 Table 1에서

Table 4 Mix proportion of concrete

Items Type	G _{max} (mm)	Slump (cm)	Air (%)	W/C (%)	S/a (%)	Unit weight (kg/m ³)				Remark
						W	C	S	G	
OPC-45	20	15±3	4.5±1.5	45	43	155	345	772	1,035	Comp. strength
LHC-38	"	"	"	38	"	155	410	729	977	
LHC-40	"	"	"	40	"	155	390	737	988	
LHC-42	"	"	"	42	"	155	370	745	998	
LHC-45	"	"	"	45	"	155	345	755	1,012	
OPC-45	20	18±2	4.5±1.5	45	43	155	345	772	1,035	Slump
LHC-45	"	"	"	"	"	155	345	755	1,012	
OPC-50	10	15±3	4.5±1.5	50	43	175	350	757	1,010	ASTM C 1202
LHC-45	"	"	"	45	"	158	350	758	1,014	
LHC-50	"	"	"	50	"	175	350	740	988	
LHC-55	"	"	"	55	"	193	350	719	961	Dhir's method
OPC-45	10	8±2	4.5±1.5	45	40	158	350	713	1,083	
LHC-45	"	"	"	"	"	158	350	698	1,059	

** AE감수제는 시멘트 중량의 0.2~0.5%범위로 콘크리트 전체 배합에 사용하였음.

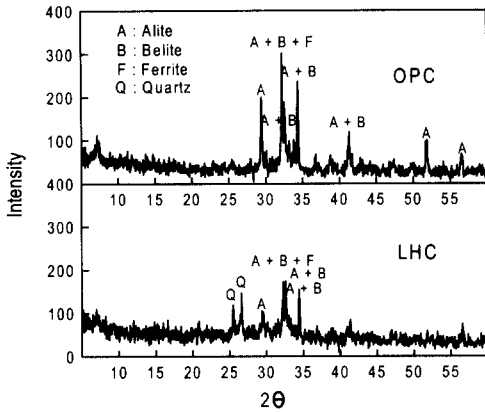


Fig. 3 XRD patterns of cement

알 수 있듯이 저발열시멘트는 SiO_2 와 Al_2O_3 가 각각 35.7 및 12.4%로 보통시멘트보다 많았으나, CaO는 훨씬 적은 값을 나타내는 차이를 보이고 있다.

이번에는 저발열시멘트의 수화발열특성을 알아보기 위하여 물-시멘트비 50%인 시멘트 페이스트를 제조한 후 경과시간 72시간까지의 수화발열량을 측정하여 정리한 것이 Fig. 4이다.

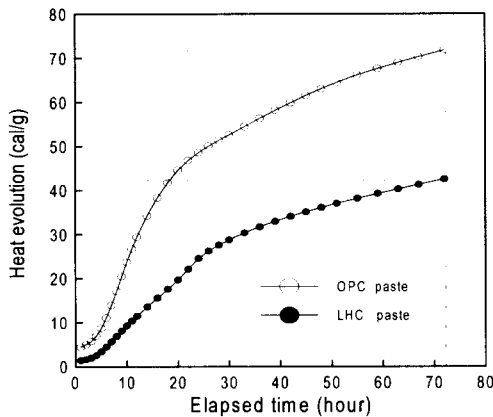


Fig. 4 Heat evolution of cement

이 그림에서 알 수 있듯이 2종류 시멘트의 경과시간에 따른 수화발열량의 곡선은 큰 차이가 있었으며, 72시간에서의 수화발열량은 보통시멘트 페이스트의 경우 72cal/g인데 비하여 저발열시멘트 페이스트는 42cal/g로서 30cal/g정도의 큰 차이를 나타내었다.

저발열시멘트 페이스트는 광물질혼화제의 혼합률이 큰 탓으로 시멘트의 조성광물중 초기수화발열에 크게 영향을 미치는 C_3S , C_3A 가 보통시멘트 페이스트보다 훨씬 줄어들었기 때문에 수화발열량이 월등히 작아졌다고 생각된다.

한편 上西 등⁽¹⁰⁾에 의하면 저발열시멘트는 광물질혼화제의 다량 혼합으로 인하여 시멘트 페이스트중의 이온농도가 감소되어 칼슘 침전물의 형성을 지연시키므로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, C-S-H 등과 같은 초기수화생성물의 형성을 저해하는데 따른 수화열의 상승을 감소시킨다고 한다.

3.2 저발열시멘트 콘크리트의 유동성 및 강도 특성

슬럼프 값 $18 \pm 2\text{cm}$ 를 목표로 제조한 물-시멘트비 45%의 굳지 않은 저발열시멘트 콘크리트의 경과시간별 슬럼프 값을 측정하여 정리한 것이 Table 5이며, 믹싱 직후의 슬럼프 값에 대한 경과시간별 슬럼프 손실률을 나타낸 것이 Fig. 5이다.

Fig. 5에서 저발열시멘트 콘크리트의 경과시간에 따른 슬럼프 손실률을 보통콘크리트와 비교해 볼 때 경과시간별로 약간의 차이는 있었으나 평균적으로 저발열시멘트 콘크리트의 슬럼프 손실률이 약 20% 정도 작은 값을 알 수 있다.

일반적으로 굳지 않은 콘크리트의 슬럼프 손실은 시멘트 페이스트의 수화에 의한 화학적 요인과 경과

Table 5 Slump value of fresh concrete (cm)

Items Type	AE-WRA (C×%)	Air (%)	0min	15min	30min	45min	60min	90min	120min
OPC-45	0.48	4.2	18.5(100)	13.0(30)	8.5(54)	5.5(70)	3.7(80)	2.4(87)	2.0(97)
LHC-45	0.35	3.8	18.0(100)	15.0(17)	12.0(33)	9.5(47)	8.0(56)	6.0(67)	3.1(83)

()는 믹싱 직후의 슬럼프 값 100에 대한 경과시간별 슬럼프 손실률 (%)

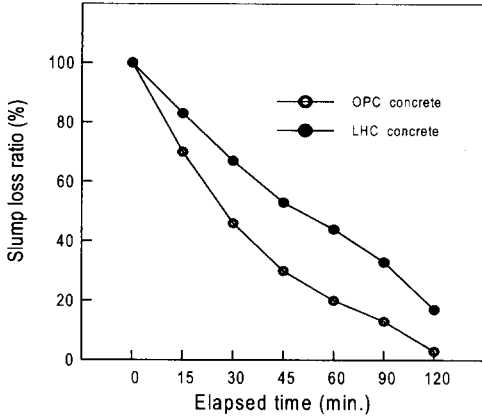


Fig. 5 Slump loss ratio of fresh concrete

시간에 따른 시멘트 입자의 응집과 같은 물리적 요인에 의해 나타나는 현상이라고 한다.⁽¹¹⁾

그런데 저발열시멘트 콘크리트의 슬럼프 손실률이 보통콘크리트보다 훨씬 작은 이유는 저발열시멘트의 조성광물중 알칼리 성분이 보통콘크리트보다 감소된 탓으로 초기수화반응이 지연되고 시멘트 페이스트의 점성이 저하되었기 때문으로 생각되며 이러한 실험결과는 深谷 등이 발표한 연구보고와도 잘 일치한다.⁽¹²⁾

이번에는 저발열시멘트 콘크리트의 단위수량과 슬럼프 값을 $15 \pm 3\text{cm}$ 로 고정시키고 단위시멘트량과 물-시멘트비를 4단계로 변화시킨 배합에 대한 압축강도 및 인장강도를 측정하여 정리한 것이 Table 6 및 Fig. 6~8이다.

Fig. 6은 물-시멘트비 38, 40, 42 및 45%로 4단계 변화시켜 제조한 저발열시멘트 콘크리트의 재령 3, 7 및 28일에서의 압축강도를 나타낸 그림으로서 저발열시멘트 콘크리트의 경우에도 재령이 증

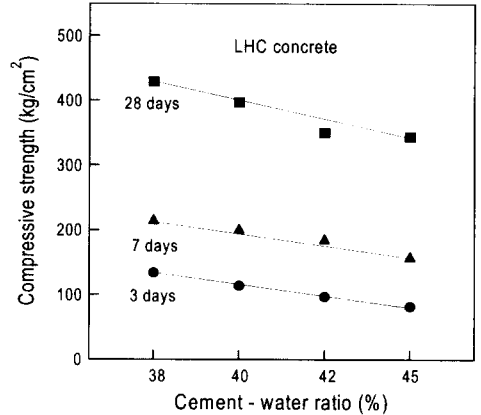


Fig. 6 Compressive strength of LHC concrete

가할수록 물-시멘트비가 작을수록 압축강도가 거의 비례적으로 증가함을 알 수 있었다. 그래서 저발열시멘트 콘크리트의 시멘트-물비와 재령 28일의 압축강도와의 상관관계를 회귀 분석한 결과 식 (1)과 같다.

$$\sigma_{28} = -30.2C/W + 486 \quad (R^2 = 0.93) \quad (1)$$

이번에는 동일한 물-시멘트비 45%에서 저발열시멘트 콘크리트의 재령 3, 7 및 28일의 압축강도를 보통콘크리트와 비교하기 위하여 재령별로 정리한 것이 Fig. 7이다.

이 그림에서 저발열시멘트 콘크리트의 초기재령 3, 7일에서의 압축강도는 각각 82 및 159kg/cm²으로 보통콘크리트의 약 50% 정도였으나, 재령 28일에서는 344kg/cm²으로 보통콘크리트의 약 86% 정도로 크게 증가되고 있음을 알 수 있다.

Table 6 Compressive and splitting tensile strength of concrete (kg/cm²)

Items Type	Compressive strength			Splitting tensile strength
	3days	7days	28days	28days
OPC-45	156(39)	277(69)	402(100)	45(100)
LHC-45	82(20)	159(40)	344(86)	30(67)
LHC-42	97	186	350	33
LHC-40	114	202	397	38
LHC-38	134	216	429	42

()는 재령 28일의 OPC-45 콘크리트의 강도 100에 대한 값

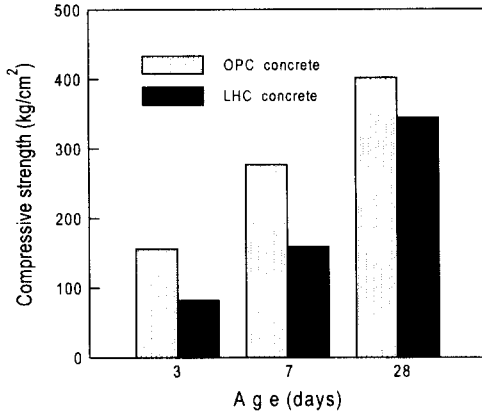


Fig. 7 Compressive strength of concrete

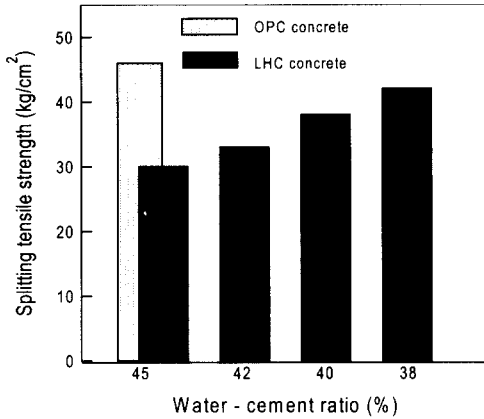


Fig. 8 Splitting tensile strength of concrete

저발열시멘트 콘크리트가 초기재령에서 압축강도 발현이 작은 이유는 고로슬래그 미분말 및 플라이애시가 첨가된 혼합형 시멘트이므로 콘크리트의 압축강도의 발현에 큰 영향을 미치는 C₃S와 C₂S량이 보통시멘트에 비하여 적기 때문이라고 생각된다. 그

러나 저발열시멘트 콘크리트는 플라이애시의 포졸란 반응과 고로슬래그 미분말의 잠재수경성으로 인하여 보통콘크리트와 비교하여 장기재령에서의 강도발현이 초기재령보다 크게 증가되는 특성을 나타낸다고 한다.^(13~15)

Fig. 8은 저발열시멘트 콘크리트의 물-시멘트비를 변화시켜 인장강도를 측정된 결과를 정리한 그림으로서 보통콘크리트와 마찬가지로 압축강도의 약 8~10%정도를 나타내었다. 저발열시멘트 콘크리트의 재령 28일 인장강도를 동일한 물-시멘트비 45%의 보통콘크리트와 비교해보면 약 67%정도에 지나지 않는 적은 값을 알 수 있다.

3.3 저발열시멘트 콘크리트 중의 염소이온 침투저항성에 대한 고찰

단위시멘트량을 350kg/m³으로 고정하고 물-시멘트비를 45, 50 및 55%의 3단계로 변화시킨 저발열시멘트 콘크리트와 물-시멘트비 50%인 보통콘크리트를 제조하여 재령 120일까지 각 재령별로 Applied Voltage Cell을 구성하여 통과전하량을 매 30분마다 측정된 전류값을 시간에 대하여 적분하여 식 (2)에 의해 구하였으며, ASTM C 1202에서 제시한 기준에 의하여 평가 정리한 것이 Table 7 및 Fig. 9, 10이다.

$$Q = 900 \times (I_0 + 2I_{30} + 2I_{60} + \dots + 2I_{330} + I_{360}) \quad (2)$$

Q = 회로를 통과한 전하량 (Coulombs)

I_n = 실험시작 후 n분이 경과하였을 때의 전류 (Amperes)

Table 7 Chloride ion penetrability of concrete based on charge passed

Type \ Items	3days		7days		28days		60days		120days	
	C*	G**	C	G	C	G	C	G	C	G
OPC-50	10,940	×	8,859	×	7,229	×	5,242	×	4,597	×
LHC-45	6,883	×	3,929	△	887	◎	567	◎	479	◎
LHC-50	9,218	×	4,856	×	1,116	○	625	◎	592	◎
LHC-55	11,698	×	5,386	×	1,203	○	702	◎	628	◎

* C : Charge passed (Coulombs) × High △ Moderate ○ Low ◎ Negligible

** G : Grade of chloride ion penetrability based on charge passed

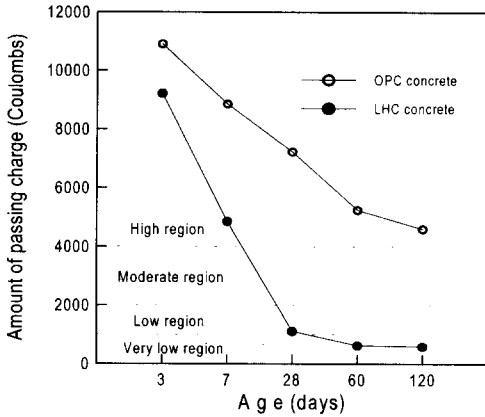


Fig. 9 Total charge passed of concrete

Fig. 9에서 물-시멘트비 50%일 때 저발열시멘트 콘크리트 및 보통콘크리트 모두 초기재령 7일까지의 통과전하량은 염소이온의 투과정도가 높은 영역인 4,000Coulombs 이상의 값을 나타냄으로서 염소이온의 침투에 대한 저항성이 낮음을 알 수 있었다.

그러나 재령 28일 이후의 장기재령에서는 2종류 콘크리트의 통과전하량이 매우 큰 차이를 나타내었으며, 재령 120일의 통과전하량을 살펴보면 보통콘크리트가 4,597Coulombs으로 높은 영역을 나타낸 반면 저발열시멘트 콘크리트는 592Coulombs으로 1/7.8정도의 매우 낮은 영역을 나타냄으로서 염소이온에 대한 침투저항성이 좋은 결과임을 알 수 있으며, 이는 Ozyildirim⁽¹⁷⁾ 및 鳥居⁽¹⁸⁾ 등에 의해 발표된 연구논문의 내용과도 잘 일치하는 결과임을 알 수 있었다. 그런데 혼합형 저발열시멘트 콘크리트가 염소이온의 침투에 대한 저항성이 보통콘크리트보다 우수한 이유를 Li와 Roy⁽¹⁹⁾는 광물 질혼화제를 혼합한 혼합시멘트가 슬래그반응 및 포졸란반응 등에 의하여 다량의 칼슘실리케이트 수화물을 생성하여 콘크리트가 치밀한 구조가 될 뿐만 아니라 Si^{4+} , Al^{2+} 등과 같은 양이온의 높은 농도가 염소이온의 침투에 대한 저항성을 증대시킨다고 한다.

이번에는 물-시멘트비 45, 50 및 55%의 3종류로 제조한 저발열시멘트 콘크리트의 재령 120일까지의 통과전하량을 나타낸 것이 Fig. 10이다.

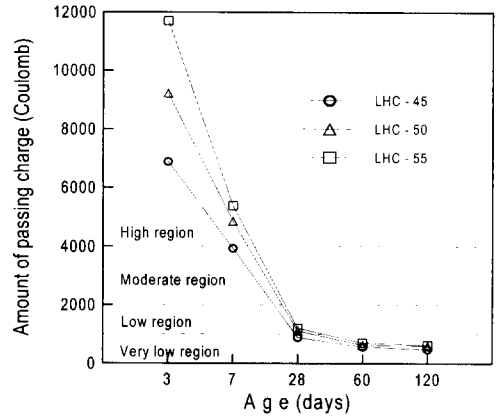


Fig. 10 Total charge passed of LHC concrete

이 그림에서 재령 7일까지는 통과전하량이 모두 4,000Coulombs이상의 값을 나타내어 염소이온의 투과성이 높은 영역임을 알 수 있다. 그러나 재령 60일 이후에서는 3종류의 물-시멘트비에 관계없이 통과전하량이 각각 567, 625 및 702 Coulombs으로 염소이온의 투과성이 매우 낮은 영역에 해당되므로서 저발열시멘트 콘크리트의 염소이온의 투과성에 대한 저항성이 매우 우수한 결과를 나타내었다.

3.4 저발열시멘트 콘크리트의 염소이온의 확산에 대한 고찰

물-시멘트비 45%인 저발열시멘트 콘크리트 및 보통콘크리트를 제조하여 재령 28일간 수중양생 한 후 확산셀을 구성하여 경과시간에 따른 확산셀 내부의 염소이온 농도를 측정하여 나타낸 것이 Fig. 11이다.

이 그림에서 2종류의 시멘트 콘크리트 모두 경과시간에 따른 확산셀 내부의 염소이온 농도가 직선적으로 증가하는 구간이 존재하며, 시멘트의 종류에 따라 직선의 기울기가 크게 상이함을 알 수 있다.

이때 보통콘크리트의 기울기가 저발열시멘트 콘크리트의 기울기보다 커서 동일 경과시간 9일에서 비교해보면 염소이온의 농도가 각각 0.58% 및 0.27%정도로서 약 2.2배정도의 큰 값을 나타내었다.

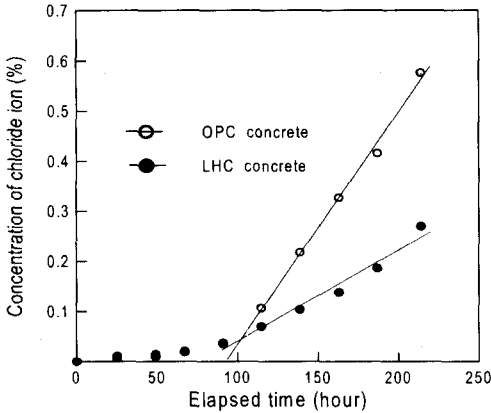


Fig. 11 Concentration of chloride ion by elapsed time

다시 말해서 저발열시멘트 콘크리트의 염소이온의 농도는 보통콘크리트의 약 47%정도에 지나지 않는 매우 작은 값을 알 수 있다.

그래서 전위차 염소이온의 침투 확산실험의 결과로부터 Fick의 확산 제 1법칙을 응용한 Dhir의 확산지수 산정식인 식 (3)으로 구한 염소이온 확산지수(PD Index)를 Table 8에 정리하였다.

$$\ln(C_1 - C_2) = -\frac{D_p A}{V \cdot l} (t_n - t_0) + \ln C_1 \quad (3)$$

- D_p : 콘크리트의 염분확산지수(PD Index) (cm^2/sec)
- A : 시험편의 투과 단면적(cm^2)
- t_0 : 침투속도가 일정한 구간을 연장하여 구한 시간(sec)
- t_n : 침투속도가 일정한 구간에서 C_2 의 농도의 시간(sec)
- l : 시험편의 두께(cm)
- C_1 : 확산셀 외부의 염소이온 농도(%)
- C_2 : 확산셀 내부의 염소이온 농도(%)
- V : 확산셀 내부의 증류수 용적(cm^3)

Table 8에서 알 수 있듯이 보통콘크리트의 염소이온 확산지수가 $1.12 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ 인데 비하여 저발열시멘트 콘크리트는 $0.44 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ 로서 염소이온의 확산지수비는 39.3%정도에 지나지 않는 매우 작은 값을 나타내었다.

Table 8 PD Index of concrete

Items	PD Index (cm^2/s)	PD Index ratio (%)
OPC-45	1.12×10^{-6}	100
LHC-45	0.44×10^{-6}	39.3

저발열시멘트 콘크리트의 염소이온 확산지수가 보통콘크리트보다 매우 작은 이유는 저발열시멘트가 고로슬래그 미분말 및 플라이애시 등의 광물질혼화재를 혼합한 시멘트계이기 때문에 이들의 포졸란반응 및 잠재수경성 등으로 인해 시멘트 경화체의 조직이 치밀하여 보통시멘트 콘크리트보다 염소이온의 침투를 효과적으로 억제한 결과에서 기인되었다고 생각된다.

일반적으로 시멘트 경화체중의 이온의 확산은 공극의 크기 및 분포와 밀접한 관계가 있다고 하며,^(18,19) 이들 공극은 재령에 따라 크게 변화하므로 시멘트 경화체중의 이온의 확산정도를 결정하는 중요한 인자가 된다. 그래서 물-시멘트비 45%인 2종류의 시멘트 페이스트를 제조하여 수은압입법으로 시멘트 경화체의 공극을 재령 28일에서 측정 한 결과를 정리한 것이 Fig. 12이다.

이 그림에서 시멘트 경화체의 공극지름이 큰 모세

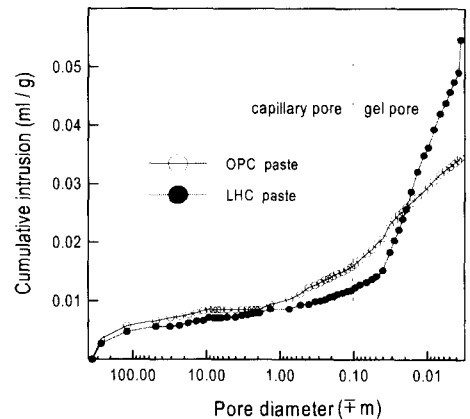


Fig. 12 Cumulative pore size distribution of cement pastes

* PD Index (Potential Difference Index) : Dhir는 전위차 촉진실험으로 단시간에 확산계수를 추정하기 위한 식을 제안하여 확산지수를 구하였으며, 이를 농도차(Concentration Difference)에 의해 구해지는 확산계수와 구별하기 위해 PD Index라 명명하였다.

관 공극량은 보통시멘트 경화체보다 적고, 반대로 공극지름 보다 작은 겔 공극량은 오히려 많음을 알 수 있었다. 한편 Manmohan, Young 등에 의하면⁽²⁰⁻²²⁾ 전체 공극중 0.1 μ m보다 큰 지름을 갖는 공극을 모세관 공극(capillary pore), 0.1 μ m이하의 지름을 갖는 공극을 겔 공극(gel pore)으로 분류하였다.

한편 시멘트 경화체의 공극지름의 분포는 일반적으로 시멘트 수화생성물의 종류에 따라 상이하며, 보통시멘트 경화체의 수화시 생성되는 Ca(OH)₂의 결정상은 이온의 침투를 저하시키는 효과가 작다고 한다.⁽²³⁾ 그러나 저발열시멘트 경화체의 경우 슬래그반응 및 포졸란반응으로 칼슘수산화물이 적고, CaO/SiO₂비가 낮은 치밀한 칼슘실리케이트 수화물의 생성량이 증가하여 공극지름이 큰 모세관 공극을 채워줌으로써 겔 공극량이 증가하는 결과로 나타났다고 생각된다.

그러므로 시멘트 경화체중의 겔 공극이 차지하는 비율이 많을수록 콘크리트의 공극구조는 치밀하다고 생각되므로 저발열시멘트로 제조한 콘크리트의 조직이 보통콘크리트에 비해 치밀하여 염소이온의 침투, 확산에 대한 저항성이 우수하다고 생각된다.

4. 결론

- (1) 저발열시멘트를 X선 회절 분석 결과 비정질의 석영피크가 크게 나타난 반면 보통시멘트의 주요조성광물의 양이 크게 감소되었음을 알 수 있으며, 화학성분중 SiO₂와 Al₂O₃가 보통시멘트보다 훨씬 많았으나 CaO는 월등히 적은 값을 나타내는 차이가 있었다. 한편 물-시멘트비 50%인 저발열시멘트 페이스트의 72시간에서의 수화발열량은 42cal/g로서 보통시멘트 페이스트의 수화발열량 72cal/g에 비하여 30cal/g 정도 작은 값을 나타내었다.
- (2) 저발열시멘트 콘크리트의 압축강도는 재령이 증가할수록 물-시멘트비가 작을수록 비례적으로 증가하였으며, 초기재령에서의 강도발현이 지연되는 문제점이 있었으나 재령 28일의 압축강도비는 보통콘크리트의 약 86%정도를 나타내었

다. 한편 저발열시멘트 콘크리트의 믹싱 후 경과시간에 따른 슬럼프 손실률이 보통콘크리트보다 약 20%정도 작은 값을 나타내므로써 레미콘의 장시간 운반 및 기온이 높은 서중콘크리트 시공시 현장적용에 유리할 것으로 생각된다.

- (3) 저발열시멘트 및 보통콘크리트의 염소이온 침투 정도를 측정해 본 결과, 보통콘크리트는 재령 28일 이후에도 통과전하량이 여전히 높은 영역을 나타낸 반면 저발열시멘트 콘크리트는 낮은 영역의 값을 나타내었다. 특히 저발열시멘트 콘크리트의 재령120일의 통과전하량은 592 Coulombs으로 보통콘크리트의 4,597Coulombs보다 약 1/7.8정도의 매우 낮은 영역을 나타내므로써 염소이온에 대한 침투저항성이 좋음을 알 수 있다.
- (4) 저발열시멘트 콘크리트의 경과시간 9일에서의 염분농도는 보통콘크리트의 약 47%정도이며, 염소이온 확산지수는 0.44×10^{-6} cm²/s로서 보통콘크리트의 39.3%정도에 지나지 않는 매우 작은 값을 나타내었다. 저발열시멘트 경화체의 공극 측정결과, 슬래그 및 포졸란반응으로 CaO/SiO₂비가 낮은 치밀한 칼슘실리케이트 수화물의 생성량이 증가하여 공극지름이 큰 모세관 공극을 채워줌으로써 겔 공극량의 증가로 시멘트 경화체의 조직이 치밀해져 염소이온의 확산을 효과적으로 억제하였다고 생각된다.

참고문헌

1. P. Kumar Metha, "Concrete in the Marine Environment", Elsevier science publishers, 1991, pp. 201-205.
2. G. P. Mallett, "Repair of concrete bridge", Thomas telford, 1994, pp. 156-175.
3. 長瀧重義, "コンクリートの高性能化", 技報堂出版, 1997, pp. 1-17.
4. R. Springenschmid, "Thermal Cracking in Concrete at Early Ages", E&FN SPON, 1995, pp. 29-36.
5. 문한영, 김성수, 신화철, "저발열시멘트 콘크리트의 물성에 관한 연구", 연구보고집 한양대학교 건설연구소, 1998.

6. 송용순, 한정호, 강석화, 김상철, “혼합형 저발열 시멘트의 특성과 콘크리트 기초물성에 관한 연구”, 콘크리트학회논문집 Vol. 10, No. 5, 1998.10, pp. 177-187.
7. ACI committee 207, “Mass Concrete for Dams and Other Massive Structures”, ACI Manual of Practice, 1994, 207.1R.
8. V. M. Malhotra and P. Kumar Metha, “Pozzolanitic and Cementitious Materials”, Advances in Concrete Technology Vol. 1, 1996, pp. 69-156.
9. R. K. Dhir, M. R. Jones, H. E. H. Ahmed and A. M. G. Seneviratne, “Rapid Estimation of Chloride Diffusion Coefficient in Concrete”, University of Dundee, Magazine of Concrete Research, 42, No. 152, Sep., 1990, pp. 177-185.
10. 上西 隆 外 3名, “水和發熱制御劑の部分使用による溫度應力制御效果に關する研究”, 콘크리트工學年次論文報告集, Vol. 17, No. 1, 1995. 9, pp. 381-386.
11. 金基亨, “高強度콘크리트의 流動性 損失 最少化와 強度向上을 위한 研究”, 한양대학교 대학원 박사학위논문, 1993.
12. 深谷泰文, “セメントコンクリートの流動特性”, セメント・コンクリート論文集, No. 541, 1992, pp. 53-59.
13. 原田 宏, “低發熱とセメント”, セメント・コンクリート論文集, No. 594, 1996, pp. 40-45.
14. P. L. Domone and M. n. Soutos, “Properties of high-strength concrete mixes containing PFA and ggbs” Magazine of Concrete Research, 47, No. 173, Dec., 1995, pp. 355-367.
15. 長瀧重義 外 2名, “低發熱形セメントを使用した 콘크리트の特性と大形モデル實驗”, セメント・コンクリート論文集, No. 522, 1990, pp. 32-42.
16. Tang Luping and Lars-Olof Nilsson, “Rapid Determination of the Chloride Diffusivity in Concrete by Applying an Electrical Field”, ACI Materials Journal, Jan.-Feb., 1992, pp. 49-53.
17. C. Ozyildirim, “Laboratory Investigation of Low-Permeability Concretes Containing Slag and Silica Fume”, ACI Materials Journal, Mar.-Apr., 1994, pp. 197-202.
18. 鳥居和之 外 2名, 콘크리트의 塩素이온透過性에 關する研究, 세멘트·콘크리트論文集, No. 44, 1990, pp. 506-511.
19. S. Li and D. M. Roy, “Investigation of Relations Between Porosity, Pore Structure, and Cl Diffusion of Fly Ash and Blended Cement Pastes.” Cement and Concrete Research, Vol. 16, 1986, pp. 749-759.
20. D. Manmohan and P. K. Mehta, “Influence of Pozzolanitic, Slag and Chemical Admixtures on Pore Size Distribution and Permeability of Hardened Cement Pastes”, Cement, Concrete and Aggregates, Vol. 3, No. 1, Summer, 1981, pp. 63-67.
21. J. F. Young and S. Mindess, “Concrete”, PRENTICE-HALL, INC, 1981, pp. 76-111.
22. R. L. Day and B. K. Marsh, “Measurement of Porosity in Blended Cement Pastes”, Cement and Concrete Research, Vol. 18, 1988, pp. 63-73.
23. N. Mcn. Alford and A. A. Rahman, “An assessment of porosity and pore sizes in hardened cement pastes”, Journal of Materials Science, Vol. 16, 1981, pp. 3105-3114.

요 약

국산 혼합계 저발열형 시멘트를 X선 회절분석한 결과 보통포틀랜드 시멘트가 가지는 주요 조성광물의 양이 크게 감소되었음을 알 수 있었으며, 72시간에서의 수화발열량은 42cal/g로서 보통 시멘트 페이스 트보다 매우 작은 값을 나타내었다. 그러나 저발열시멘트 콘크리트는 초기채령에서 강도발현이 지연되는 문제점은 있었으나, 슬럼프 손실률은 오히려 보통콘크리트보다 약 20%정도 감소되는 효과가 있었다.

저발열시멘트 콘크리트의 염소이온 투과성을 채령 120일에서 보통콘크리트와 비교하면 약 1/7.8정도 작은 값을 나타내었다. 한편 저발열시멘트 경화체의 공극을 측정된 결과 슬래그반응 및 포졸란반응으로 칼슘실리케이트 수화물의 생성량이 증가하여 시멘트경화체의 조직이 치밀하게 되어 염소이온의 확산을 효과적으로 억제한 결과 염분확산지수가 $0.44 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 로서 보통콘크리트의 39.3%정도에 지나지 않는 작은 값을 나타내었다

(접수일자 : 1999. 2. 11)