

혼화재 혼입 콘크리트의 염화물 침투저항성에 관한 실험적 연구

Experimental Study on the Chloride Invasion Resistance Properties of Concrete Containing Mineral Admixtures

○ 유재강* 김동석** 이상수***
 Yoo, Jae-Kang Kim, Dong-Seuk Lee, Sang-Soo

Abstract

This paper investigate that the effect of the concrete containing mineral admixtures(pozzolanic materials such as fly-ash, ground granulated blast-furnace slag, silica fume and meta kaolin) on the resistance properties to chloride ion invasion The purposed testing procedure was applied to the concrete added mineral admixtures for 3-4 replacement ratios under W/B ratios ranged from 0.40 to 0.55. For the electrical migration test, Tang and Nilsson's method was used to estimate the migration coefficient of chloride ion.

As a results, the W/B ratios, kinds of admixture and replacement ratios, water curing periods had a great effect on the migration coefficient of chloride ion, and the optimal replacement ratios of admixture had a limitation for each admixtures. Also, the addition of mineral admixtures by mass(replacement of OPC) enhanced the resistance of the mixture to chloride penetration compared with the plain concrete. The amount of acid soluble chloride ions and water soluble chloride ions were varied with the kinds of mineral admixtures.

The compressive strength was shown related to the migration coefficient of chloride ion, the compressive strength increased with the decreasing migration coefficient of chloride ion. Below the 50MPa, the variation of migration coefficient of concrete added mineral admixtures was bigger than plain concrete.

키워드 : 혼화재료, 치환율, 염화물 확산계수, 전기축진시험, 장기침지시험

Keywords : mineral admixture, replacement ratio, migration coefficient, electrical accelerated migration test, long-term soaking test

1. 서론

철근콘크리트 구조물의 염해는 콘크리트 시공시 혼입되는 염화물을 제외하면 응빙제 살포와 해안지역에서의 비래염분 등에 의해 공급되는 염화물에 기인한다. 염해는 피복콘크리트를 침투이동한 염화물이 철근위치에 도달하여 농축됨으로서 철근부식을 일으키게 되며, 피복콘크리트의 박리·박락에 의한 단면결손과 철근의 부식에 의한 내하력 저하 등의 단계로 진행된다.

한편, 해안에 위치한 철근콘크리트 구조물의 염해는 염화물이 공급되는 환경하에서는 피복콘크리트의 전면을 통해 진행되기 때문에, 진행되는 기간동안 사용상의 문제점은 발생되지 않으나 철근부식에 의한 성능저하로 진전되면 안전성 및 구조성능 저하 등이 발생된다.

따라서, 해양구조물의 내구성 향상을 위하여 철근의 방청처리, 방청재의 사용, 마감재 도포, 피복콘크리트의 수밀화 등의 방안이 제시되고 있으나, 국내 콘크리트 표준시방서¹⁾ 및 ACI 규준²⁾ 등에서는 물-결합재비 저감, 우수한 혼화재료의 적정 치환율 조건으로 적용함으로써 피복콘크리트를 밀실하

게 하여 내구성을 향상시키는 방안이 제안되고 있다.

한편, 최근의 연구로는 콘크리트 매트릭스를 이동하는 염화물 이온의 침투확산을 수학적으로 해석함으로써, 성능저하 속도 평가, 잔여수명 예측 및 보수시기 산정 등에 관한 연구가 진행되고 있으며, 실험적 연구로서 비교적 장기간에 걸쳐 진행되는 염화물 침투성능 평가를 비교적 단기간에 수행할 수 있는 전기적 축진시험 방법과 장기폭로시험을 통한 평가연구가 진행되고 있다.³⁻⁷⁾

본 연구에서는 콘크리트의 유동성 및 기계적 성능을 향상시키기 위하여 사용되는 혼화재료를 혼입한 콘크리트를 대상으로 전기적 축진시험과 인공해수 침지시험을 실시하였으며, 혼화재 종류 및 치환율에 따른 콘크리트의 염화물 침투저항성능 평가함으로써 혼화재를 사용한 해양구조물의 내구성능 향상을 위한 기초자료를 제시하고자 한다.

2. 실험계획 및 방법

2.1 실험계획

본 연구의 실험계획은 표 1에 나타난 바와 같으며, 물-결합재비 4수준에 대하여 혼화재를 치환하지 않은 plain 배합을

* (주)대우건설 기술연구소, 연구원

** (주)대우건설 기술연구소, 전임연구원

*** (주)대우건설 기술연구소, 선임연구원

표 1. 실험계획

물-결합재비 (%)	기호	혼화재 종류	혼화재 치환율 (%)	측정항목	측정재령 (일)
· 40 · 45 · 50 · 55	Plain	무혼입	-	· 압축강도	· 7, 28, 56, 91
	FA	플라이애쉬	10, 20, 30	-전기촉진시험	
	BS	고로슬래그 미분말	30, 50, 70	· 염화물 확산계수	
	SF	실리카흙	5, 10, 15, 20	-장기침지시험	· 28, 91, 182, 330
	MK	메타카올린	5, 10, 15, 20	· 염화물 침투깊이 · 전 염화물량 · 수용성 염화물량	

기준배합으로 하여 플라이애쉬(FA), 고로슬래그 미분말(BS)를 각각 3수준, 실리카흙(SF), 메타카올린(MK)을 각각 4수준 치환한 배합을 대상으로 하였다.

압축강도 및 전기촉진시험용 시험체는 $\phi 10 \times 20$ cm의 원주형 시험체를 제작하였으며, 수중양생 재령 7, 28, 56 및 91일에 압축강도와 전기촉진시험에 의한 염화물 확산시험을 실시하였다.

장기침지 시험용 시험체는 $10 \times 10 \times 40$ cm의 각주형 시험체로 제작하였으며, 수중양생 28일 후 3.6%의 NaCl수용액에 침지하였다. 침지 후 침지재령 28, 91, 182 및 330일에서 염화물 침투깊이를 측정하였고, 깊이에 따른 전염화물량과 수용성 염화물량을 측정하였다.

한편, 표 2는 혼화재를 사용하지 않은 기준배합(plain)을 나타낸 것이며, 물-결합재비 수준은 ACI 318 및 콘크리트 표준시방서에서 내구성 확보를 위하여 제안하고 있는 최대 물-결합재비 50%를 기준으로 철근 부식방지를 위해 제안하고 있는 40%까지 물-결합재비를 5%씩 저감시킨 3수준과, 비교적 열악한 조건을 가정한 물-결합재비 55%의 총 4수준으로 하였다. 혼화재 치환배합의 경우 각 물-결합재비별 해당하는 시멘트 량에 대하여 표 1에 나타낸 치환율 조건으로 치환하여 제작하였다.

각 배합은 목표슬럼프 18 ± 2.5 cm, 공기량 4.5 ± 1.5 %를 만족시키기 위하여 소량의 고성능 AE감수제를 첨가하였다.

2.2 사용재료

본 실험에 사용한 재료의 물리적 성질은 표 3과 같다.

혼화재는 보령산 F급 플라이애쉬와 고로슬래그 미분말, 실리카흙 및 분말도 $10,000 \text{cm}^2/\text{g}$ 의 A사 메타카올린을 사용하였으며, 각각의 물리적 성질 및 화학성분별 구성비율은 표 4에

나타낸 바와 같다.

표 2. 기준 콘크리트 배합

물-시멘트비 (%)	잔골재율 (%)	단위중량 (kg/m^3)			
		물	시멘트	잔골재	굵은골재
40	45.6	158	395	793	954
45	46.7	158	351	829	954
50	47.7	158	316	861	951
55	47.8	164	298	863	949

표 3. 사용재료의 물리적 성질

시멘트	종류 : 보통포틀랜드시멘트 (1종) 비중 : 3.15, 분말도 : $3,200 \text{cm}^2/\text{g}$
잔골재	종류 : 세척사, 비중 : 2.60, 조립율 : 2.60
굵은골재	종류 : 부순자갈, 최대치수 : 25mm 비중 : 2.63, 조립율 : 6.96
고성능 AE감수제	종류 : 나프탈렌계, 비중 : 1.20 ± 0.02 (20°C) pH : 7.0 ± 1.0 (20°C)

혼화재 종류별 주요 구성성분을 보면 고로슬래그 미분말은 SiO_2 와 CaO , Al_2O_3 를 주성분으로 하고 있으며, 실리카흙은 SiO_2 , 플라이애쉬 및 메타카올린은 구성비율의 차이는 다소 있지만 SiO_2 와 Al_2O_3 가 주성분인 것을 알 수 있다.

2.3 실험항목 및 방법

1) 전기촉진시험

전기 촉진시험체는 그림 1에 나타낸 바와 같이 측정재령까지 수중양생을 실시한 $\phi 10 \times 20$ cm 원주형 시험체의 일정부위를 50mm 두께로 커팅한 후, 수분의 증발을 방지하기 위하여 원주면을 랩으로 보호하였다. 염화물 확산시험은 Tang과

표 4. 혼화재료의 물리적 성질 및 화학성분별 구성비율

종류	비중	분말도 (cm^2/g)	강열감량 (%)	화학조성비 (%)					
				SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3
플라이애쉬 (FA)	2.15	3,158	3.57	56.4	23.7	9.0	2.5	1.3	1.1
고로슬래그 미분말 (BS)	2.85	3,860	0.27	33.7	14.4	0.4	41.7	6.4	1.0
실리카흙 (SF)	2.20	200,000	2.10	91.2	1.3	0.8	0.7	0.3	-
메타카올린 (MK)	2.59	10,000	-	52.0	40.0	3.0	1.2	0.5	-

Nilsson이 제안한 전기촉진시험방법⁸⁾을 참조하여 0.3M의 NaOH 수용액을 양극으로, 3%의 NaCl 수용액을 음극으로 하여 30V의 전압을 가하였을 때 0.2Ω의 저항에 걸리는 전류와 확산셀 내부의 온도를 8시간동안 측정하였다.(그림 2) 염소이온의 침투깊이는 0.1N의 AgNO₃를 분무하여 변색되는 깊이를 측정하였으며, 측정된 결과를 바탕으로 식 1에 의해 염소이온 확산계수를 산출하였다.

$$D = \frac{RTL}{zFU} \cdot \frac{x_d - \alpha \sqrt{x_d}}{t} \dots \dots \dots \text{식 1}$$

여기서, $\alpha = 2\sqrt{\frac{RTL}{zFU}} \cdot \text{erf}^{-1}\left(1 - \frac{2c_d}{c_0}\right)$

- D : 염화물 확산계수 (×10⁴cm²/sec)
- z : 이온의 원자가 (염소이온의 경우 z=1)
- F : 페러데이 상수 (96,481.04 J/Vmol)
- U : 양극과 음극 사이의 전압차 (V)
- R : 기체상수 (8.314 J/Kmol)
- T : 용액의 온도 (K)
- L : 시편의 두께 (m)
- x_d : 염소이온의 침투깊이 (m)
- t : 실험 지속시간
- erf : error function
- c_d : 질산은에 의해 변색된 부분의 염소이온 농도
- c₀ : 음극쪽 셀의 염소이온 농도

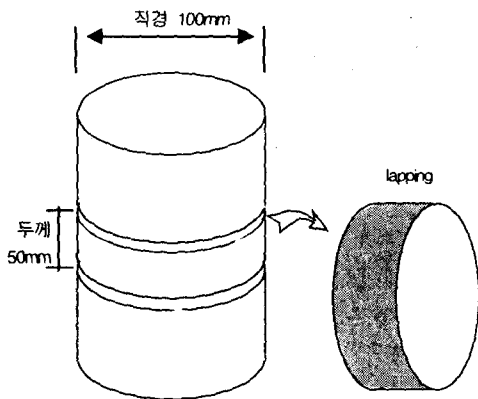


그림 1. 시험체 제작방법

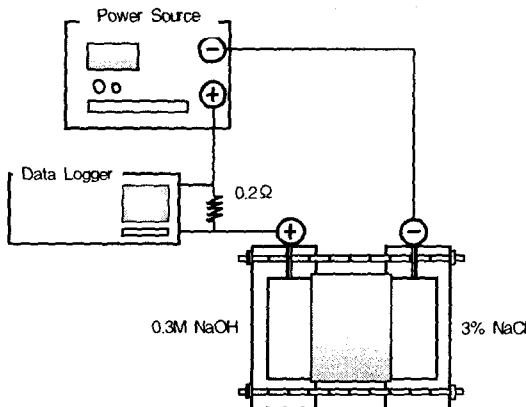


그림 2. 전기촉진시험기의 모식도

2) 장기침지시험

시험체는 10×10×40cm의 각주형 시험체로 제작하였으며, 28일간 수중양생을 실시한 후 타설면에 직각인 2면을 제외한 나머지 면은 염화물의 침투를 방지하기 위하여 에폭시코팅을 실시하였다. NaCl 3.6%의 인공해수를 제작하여 시험체를 침지하였으며, 침지재령 28, 91, 182일 및 330일에 시험체를 커터하여 0.1N AgNO₃에 의해 변색되는 깊이를 측정하였다. 분말시료는 표면으로부터 5mm간격으로 침투깊이까지 커터기를 사용해 채취하였으며, 사진 1에 나타난 전위차 적정기를 사용하여 산 가용성 전염화물량과 수용성 염화물량을 측정하였다.

측정된 결과는 KS F 2713⁹⁾에서 제시하고 있는 식 2에 의해 시료의 중량에 대한 Cl⁻ %로 환산하였다.

$$Cl^-, \% = \frac{3.545[(V_1 - V_2)M]}{W} \dots \dots \dots \text{식 2}$$

- 여기서 V₁ : 시료의 적정에 사용된 0.05N 질산은 용액의 부피
- V₂ : 바탕적정에 사용된 0.05N 질산은 용액의 부피
- N : 질산은의 정확한 노르말 농도 (N)
- W : 시료의 질량 (g)

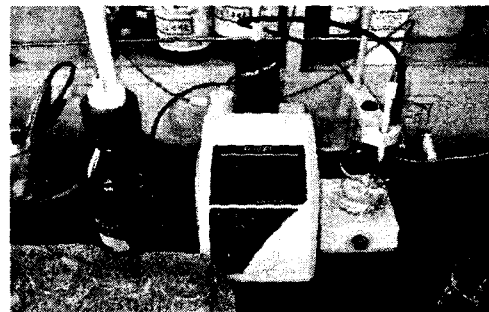


사진 1. 전위차 적정장치

3. 실험결과 및 고찰

3.1 압축강도

그림 3은 혼화재를 혼입하지 않은 plain 배합의 재령에 따른 압축강도 발현성상을 나타낸 것으로서, 물-시멘트비에 따라 28일 압축강도는 30-45MPa 수준을 보였으며, 재령 91일에서는 36-54MPa 정도 발현되었다.

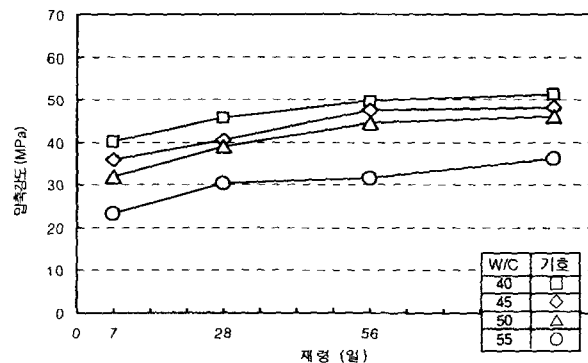


그림 3. Plain의 재령별 압축강도 발현성상

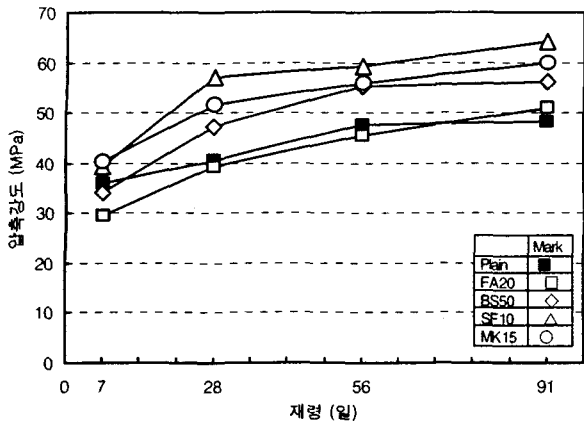


그림 4. 혼화재 종류별 재령에 따른 압축강도 발현성상 (W/B 45%)

그림 4는 물-결합재비 45%조건에서 혼화재 종류별로 일정한 치환율로 치환한 콘크리트의 재령에 따른 압축강도 발현성상을 나타낸 것이다.

FA20 및 BS50은 비교적 초기재령인 7일에서 혼화재를 치환하지 않은 plain 배합에 비하여 다소 낮은 압축강도 발현성능을 보이고 있으나, 재령이 경과함에 따라 압축강도는 증진하여 BS50은 28일 재령에서, FA20은 91일 재령에서 plain보다 높은 강도를 발현하고 있다. 한편, SF10 및 MK15의 경우 전 재령에서 plain보다 높은 강도를 발현하였으며, 재령 28일까지는 급격한 강도증진을 보였으나 이후 재령에서의 강도증진 경향은 작은 것을 알 수 있다.

3.2 전기축진시험에 의한 염화물 확산계수

그림 5는 물-결합재비, 혼화재 종류 및 치환율별 재령에 따른 염화물 확산계수 측정결과를 나타낸 것으로서, 모든 배

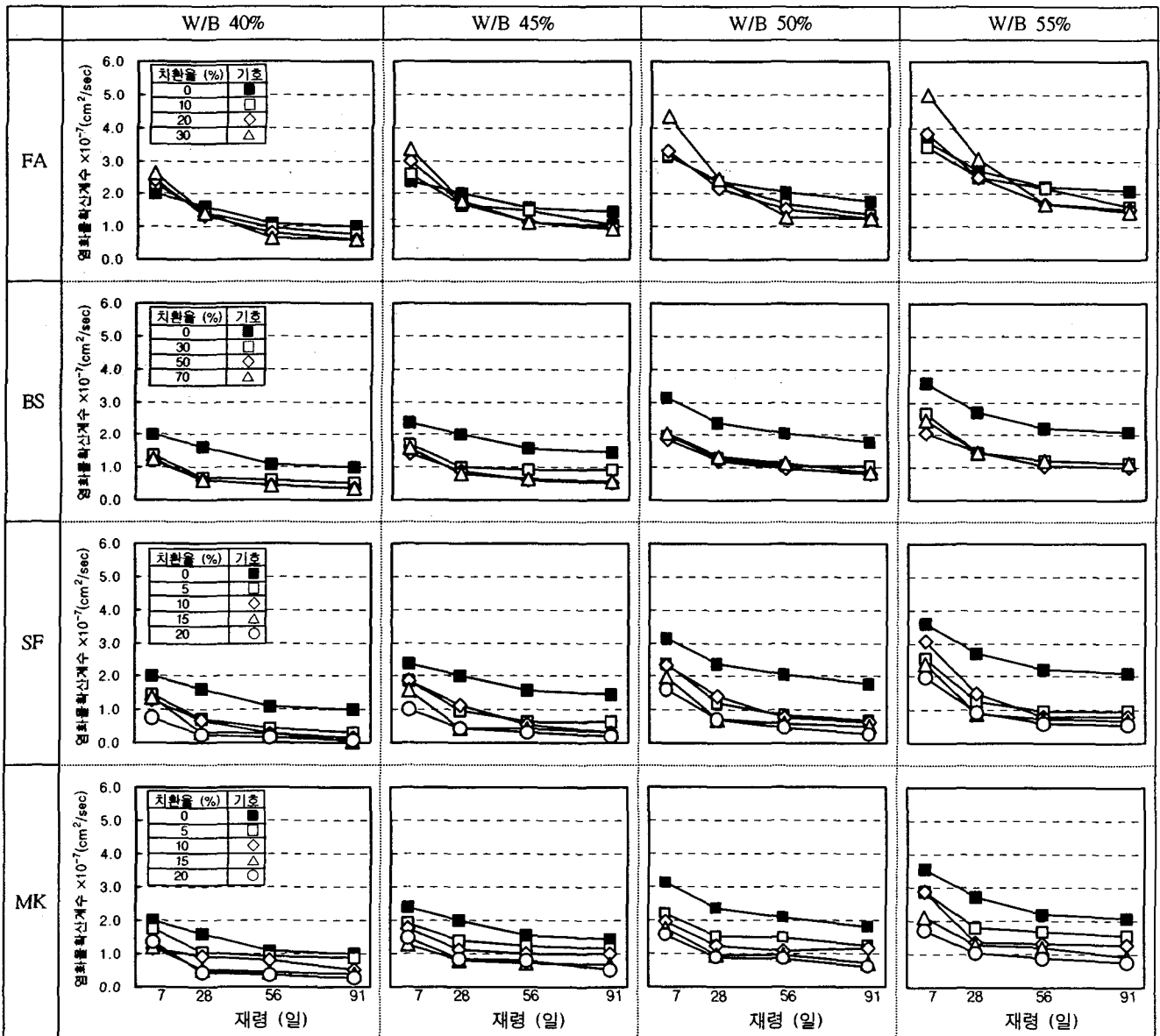


그림 5. 물-결합재비, 혼화재 종류 및 치환율별 재령에 따른 염화물 확산계수 측정결과

합에서 재령이 경과함에 따라 염화물 확산계수는 감소하는 경향을 보이고 있다.

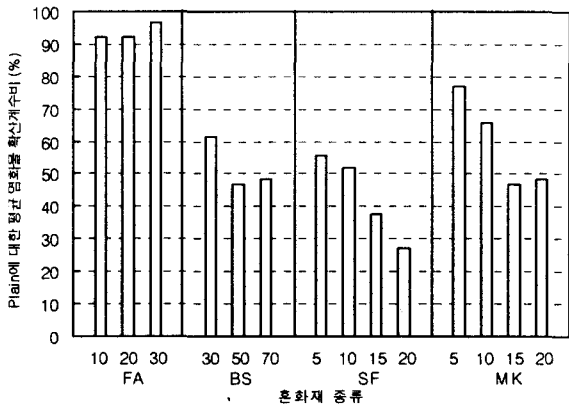


그림 6. Plain에 대한 각 배합별 재령에 따른 평균 염화물 확산계수비 (W/B 45%)

염화물 확산계수는 물-결합재비가 낮을수록 혼화재 치환율 및 재령에 따른 확산계수의 감소경향이 작게 나타나고 있으며, 물-결합재비가 증가함에 따라 혼화재 치환율에 따른 염화물 확산계수의 감소 효과 및 재령경과에 따른 확산계수의 저감폭도 크게 나타나고 있다.

FA 치환배합의 경우 비교적 초기재령인 7일에서 plain에 비하여 다소 높은 값을 보이고 있으며 혼화재 치환율이 증가할수록 염화물 확산계수도 더욱 커지는 경향을 보이고 있다. 그러나, 물-결합재비 및 치환율에 따라 다소 차이는 있지만 재령 28일 및 56일 이후에는 plain보다 낮은 염화물 확산계수를 보이고 있다. BS, SF, MK 치환배합의 경우 물-결합재비 및 치환율에 관계없이 모든 재령에서 plain보다 낮은 염화물 확산계수를 보였다.

한편, 물-결합재비 45%조건에서 혼화재 종류별 재령에 따른 압축강도 측정결과를 보면 plain보다 강도가 높아지는 BS50의 재령은 7일 이후이며, FA20은 56일 이후로 나타나고 있으나, 염화물 확산계수 측정결과에서는 BS50은 전 재령에서 plain 보다 낮으며, FA20은 7일 이후에 낮은 값을 보이고 있다. 이는 혼화재 치환에 따른 염화물 확산계수는 조직의 치밀성을 나타내는 압축강도 발현성과 더불어 혼화재 종류 및 치환율에 의해서도 영향을 받는 것으로 사료된다.

그림 6은 물-결합재비 45%조건에서 혼화재 종류 및 치환율별 재령에 따른 염화물 확산계수의 평균값을 plain에 비교한 상대 확산계수비를 나타낸 것이다.

Plain의 재령에 따른 평균 염화물 확산계수 $1.85 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 에 대하여 FA의 경우 치환율에 따라 92~97%의 수준을 보여 10%이내의 감소효과를 보였으며, FA10과 FA20의 염화물 확산계수는 유사한 수준을 보였다. BS의 경우 plain에 비하여 47~62%의 수준을 보이고 있으며, 치환율에 따라서는 50%가 가장 우수한 결과를 보이고 있다. SF의 경우 치환율 증가에 따라 점진적으로 감소되는 경향을 보이고 있으며, plain에 비하여 27~56% 수준으로 나타났다.

또한, MK의 경우 MK15가 plain에 비하여 47%수준을 보이고 있어 염화물 침투저항성이 가장 우수한 결과를 보였다.

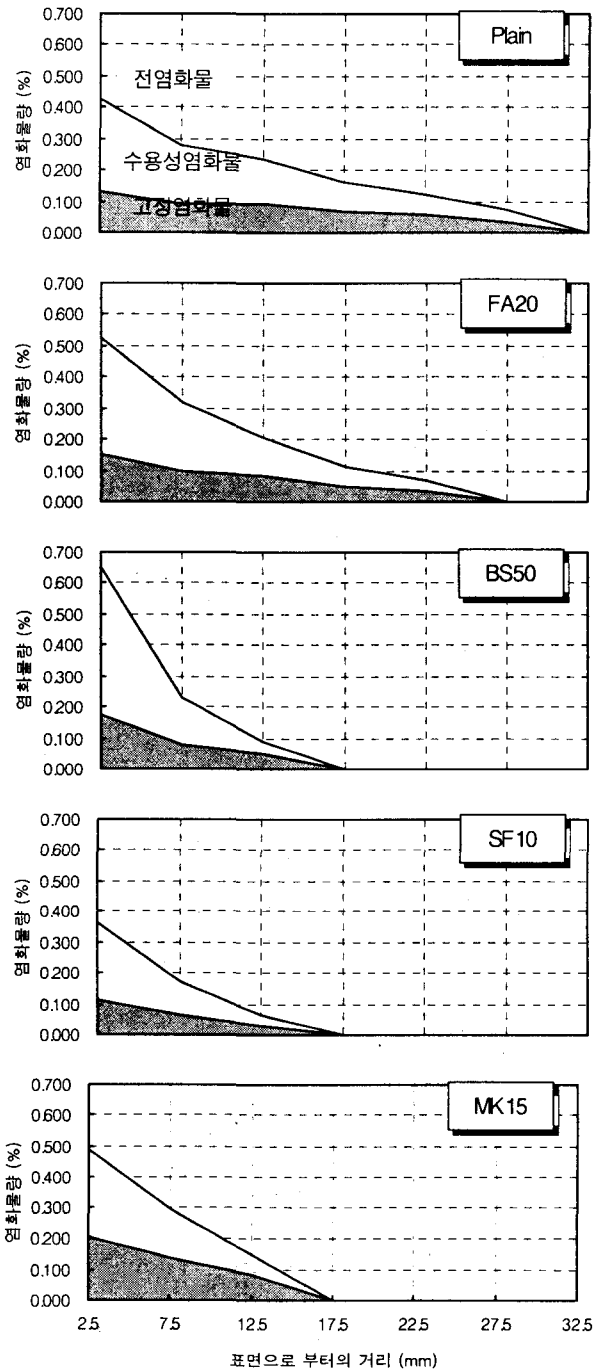


그림 7. 깊이별 염화물량 측정결과 (W/B 45%, 330일)

3.3 장기침지시험 결과

그림 7은 물-결합재비 45%의 혼화재 종류별 인공염수 침지재령 330일에서 표면으로부터 깊이별 염화물량 측정결과를 나타낸 것으로서, 산가용성 전염화물량과 수용성 염화물량 측정결과를 나타낸 것이다.

콘크리트 내부로 침투하는 염화물량은 혼화재 종류에 따라 침투깊이 및 침투량의 차이를 보이고 있으며, 수용성염화물량과 고정염화물량(전염화물량-수용성염화물량)의 비율에도 다소 차이를 보이고 있다.

특히, BS50의 경우 비교적 인공염수에 직접 노출되는 표면 부위인 0~5mm의 염화물량은 0.651%로 plain의 0.425%에 비하여 1.5배정도 높게 나타나고 있으나, 5~10mm의 염화물량은 급격하게 감소하는 경향을 보이고 있으며, 고정염화물량에 비하여 수용성 염화물이 많이 분포하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 기존의 연구에서 보고된 바와 같이 고로슬래그 미분말의 재료적 특성인 염화물 흡착에 따른 수용성 염화물량 증가현상으로 사료되며, 표층부의 염화물량 증가에 의해 내부로의 염화물이온 침투저항성도 증대된 것으로 사료된다.¹⁰⁾

한편, 전염화물과 수용성 염화물의 비율은 혼화재 치환유무, 혼화재 종류 및 깊이에 따라 차이를 보이며, 표면으로부터 내부로 들어갈수록 수용성 염화물량이 작아지고 화학적으로 고정된 고정염화물량이 증가하는 경향을 갖는 것을 알 수 있다.

3.4 압축강도와 염화물 확산계수의 관계

그림 8은 압축강도와 동일재령에서 전기촉진시험에 의해 산출된 염화물 확산계수의 상관관계를 나타낸 것으로서, 각 배합 조건에 관계없이 압축강도가 증가함에 따라 염화물 확산계수는 감소하는 경향을 보이고 있으며, 압축강도는 14~85MPa의 수준으로, 염화물 확산계수는 $5.50 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{sec} \sim 4.99 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{sec}$ 의 수준으로 나타났다. 압축강도 50MPa를 기준으로 이보다 낮은 강도영역에서는 염화물 확산계수가 혼화재 종류 및 치환율 조건에 따라 다소 편차를 갖고 있지만, 50MPa이상의 영역에서는 편차가 작게 나타나고 있다.

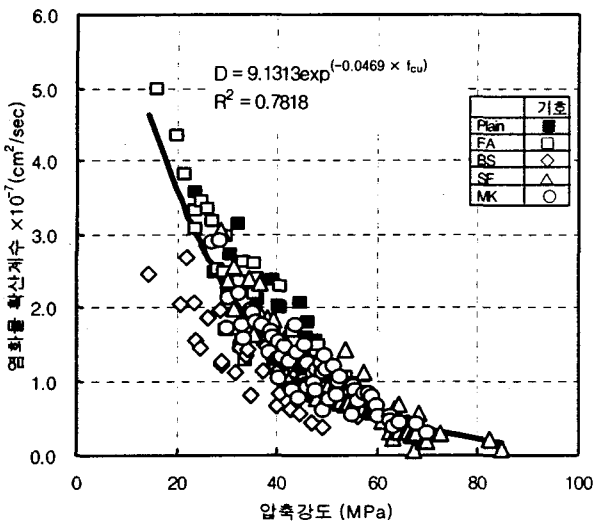


그림 8. 압축강도와 염화물 확산계수의 상관관계

이러한 경향은 50MPa 이상의 강도영역에서는 강도가 증가함에 따른 콘크리트 조직 내의 미세공극의 불연속화에 염화물 확산계수가 크게 영향을 받는 반면, 50MPa이하의 강도영역에서는 조직의 치밀성에 의한 영향과 더불어 혼화재 종류 및 치환율에 의해 염화물 침투저항성능은 영향을 받는 것으로 사료된다.

4. 결 론

광물질 혼화재 종류(4종류) 및 치환율(3~4수준)에 따른 콘크리트의 염화물 침투저항성능을 전기촉진시험 및 인공염수 침투시험을 통해 평가한 결과를 정리하면 다음과 같다.

- 1) 물-결합재비 수준에 따른 염화물 확산계수는 낮은 물-결합재비 수준에서는 혼화재치환 및 재령에 따른 염화물 확산계수 감소효과는 작았으나, 물-결합재비가 증가할수록 효과는 크게 나타났다.
- 2) 혼화재 종류별로 염화물 침투저항성이 우수한 적정의 치환율 수준이 있는 것으로 나타났으며, 물-결합재비의 저감과 더불어 우수한 혼화재료의 적정 치환 사용에 의해서도 염화물 침투저항성을 향상시킬 수 있는 것으로 나타났다.
- 3) 전염화물과 수용성 염화물의 비율은 혼화재 치환유무, 혼화재 종류 및 깊이에 따라 차이를 보이며, 표면으로부터 내부로 들어갈수록 수용성 염화물량이 작아지고 화학적으로 고정된 고정염화물량이 증가하는 경향을 갖는 것으로 나타났다.
- 4) 염화물 확산계수는 압축강도와 양호한 상관관계를 갖는 것을 알 수 있으며, 일정강도 이하의 영역에서는 염화물 침투저항성은 조직의 치밀성을 나타내는 압축강도 이외에 혼화재 종류 및 치환율에 의해서도 영향을 받기 때문에 향후 염화물 침투저항성에 노출되는 철근콘크리트 구조물의 보다 정확한 내구성 평가를 위해서는 압축강도 발현특성 검토와 더불어 염화물 확산계수의 평가가 이루어져야 할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. 한국콘크리트학회, 「콘크리트 표준시방서, 15장 해양콘크리트」, 건설교통부, pp.187~192, 1999.
2. ACI Building Code 318, 「Requirements for Structural Concrete and Commentary, Part 3 - Construction Requirements, Durability Requirements」, American Concrete Institute, pp.35~37, 1995.
3. Steen Rostam, 「Realism in Service Life Design of Concrete Structures - The Designers Possibilities」, FIB Proceedings of the 1st fib Congress, pp.53~70, 2002.
4. T.H.Wee et al, 「Evaluation of Rapid Chloride Permeability Test(RCPT) Results for Concrete Containing Mineral Admixtures」, ACI Materials Journal, March-April, pp.221~232, 2000
5. Rob B. Polder, 「The influence of blast furnace slag, fly ash and silica fume on corrosion of reinforced concrete in marine environment」, Heron, vol.41, No.4, pp.287~300, 1996.
6. Celik Ozyildirim et al, 「Improved Concrete Quality with Combinations of Fly Ash and Silica Fume」, ACI Materials Journal, November-December, pp.587~594, 2001.
7. Ping Gu et al, 「Performance of Reinforcing Steel in Concrete Containing Silica Fume and Blast-Furnace Slag Ponded with Sodium Chloride Solution」, ACI Materials Journal, May-June, pp.254~262, 2002.
8. L.Tang and L-O.Nilsson, 「Rapid Determination of the Chloride Diffusivity in Concrete by Applying an Electrical Field」, ACI Materials Journal, Jan-Feb, pp.49~53, 1992
9. KS F 2713, 「콘크리트 및 콘크리트 재료의 염화물 분석 시험 방법」, 한국표준협회, 2002
10. 竹上浩史, 「任意の配合条件を有するセメント硬化体中の塩化物移動平衡則の一般化」, 東京大学大学院, 2002