

혼합계시멘트를 사용한 콘크리트의 염화물이온 침투 및 확산특성

The Penetration and Diffusivity of Chloride ion into Concrete using Blended Cement

양승규* 김동석** 엄태선*** 이종열****
Yang, Seung-Kyu Kim, Dong-Seuk Um, Tai-Sun Lee, Jong-Ryul

ABSTRACT

A chloride is an important deteriorating factor which governs the durability of the reinforced-concrete structures under marine environments. Also, the main penetration mechanism of chloride ion into concrete is a diffusion phenomenon and numerous methods have been proposed to determine the diffusion coefficient of chloride ion quickly. In this study, electrically accelerated experiments were carried out in order to evaluate diffusion coefficient of the chloride ion into concrete. The methods were diffusion cell test method in which the voltage of 15V(DC) was applied. The type of cement is blended cement in which the admixtures of blast-furnace slag and fly ash were used.

In conclusion, the diffusion coefficient of chloride ion is much affected according to mineral admixtures and the diffusion coefficient of ternary blended cement showed very low values. it is presumably said that this result is due to highly densified pore structures by the aid of slag substitution and pozzolanic activity of fly ash.

1. 서론

염화물은 해양환경하에 위치하는 철근콘크리트 구조물의 내구수명을 지배하는 중요한 열화인자이며, 콘크리트에서 염화물이온의 중요한 침투과정은 확산현상이기 때문에 확산계수를 사용하여 철근위치에 있어서 염화물이온의 농도추정 및 염해에 대한 내구성조사를 수행하고 있다.

콘크리트의 내부에서 염소이온의 확산을 일으키는 구동력은 크게 농도차와 전위차로 구분할 수 있다. 농도차가 지배적인 요인인 경우는 Fick의 확산법칙에 근거하여 확산계수를 추정하며, 시험방법에 따라서 확산셀 시험법에 의한 정상상태(Fick's 1st law)에서의 확산계수와 해수 침적시험법에 의한 비정상상태(Fick's 2nd law)에서의 확산계수로 구분할 수 있다. 또한 전위차가 지배적인 요인인 경우, Nernst-Planck 식을 근거로 하여 염화물 이온의 확산계수를 평가할 수 있으며, 시험조건에 따라 여러 가지 촉진 시험방법들이 제안되어 있다.

본 연구에서는 일반적으로 내염특성이 우수한 것으로 알려져 있는 혼합계시멘트를 대상으로 일본 토목학회 규준안으로 제안되어 있는 방법 「전기영동에 의한 콘크리트중의 염화물이온의 실효 확산계수 시험방법(안, JSCE-G571-2003)」을 사용하여 염화물이온의 침투 및 확산특성을 비교 평가하였다.

* 정회원, 쌍용양회공업(주) 기술연구소 콘크리트연구실 주임연구원

** 정회원, 쌍용양회공업(주) 기술연구소 콘크리트연구실 선임연구원

*** 정회원, 쌍용양회공업(주) 기술연구소 콘크리트연구실장

**** 정회원, 쌍용양회공업(주) 기술연구소장

2. 실험개요

2.1. 사용재료

본 실험에 사용된 베이스 시멘트는 보통 포틀랜드시멘트(이하: OPC)이며, 광물질 혼화제는 국내 S 사 고로슬래그 분말(이하: SG)과 삼천포산 플라이애쉬(이하: FA)를 사용하였으며, 그 개략적인 화학조성은 표1.과 같다. 또한 화학 혼화제는 리그닌 설폰산염을 주성분으로 하는 AE감수제 표준형과 공기연행제를 사용하였다. 사용골재로써 잔골재는 비중이 2.60, 조립율이 2.73인 대전인근의 하천사를 사용하였으며, 굵은골재의 경우 비중이 2.67, 조립율이 7.10인 25mm 쇠석을 사용하였다.

표1. 시멘트 및 혼화제의 화학성분 및 물리특성

종 류	비 중	분말도 (g/cm ²)	화학성분(%)							
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	SO ₃	Ig-loss
OPC	3.15	3,320	20.15	5.84	3.18	62.23	3.03	0.91	2.27	0.93
Slag	2.93	4,370	32.56	14.93	0.57	42.66	5.71	0.42	3.05	0.11
Fly ash	2.30	4,580	49.75	25.15	8.36	9.44	1.41	0.86	1.45	2.02

2.2. 시험체 제작 및 양생

콘크리트 시험체의 제작은 시멘트의 재료특성에 따른 염화물 이온의 확산특성을 비교평가하기 위하여 동일배합조건(W/B비=48.0%)으로 하였다. 시험체의 목표 공기량은 4.5±1.5%, 슬럼프는 15.0±2.5cm를 표준으로 하였다. 또한 혼합재의 사용량은 재료특성 및 사용성을 고려하여 고로슬래그(SG)는 40%, 플라이애쉬(FA)는 20% 치환조건으로 하였다. 따라서 시멘트의 사용조건에 따라 화학혼화제(AE제) 사용량이 다르며, 그 세부적인 배합비는 표2.과 같다. 시험체의 평가재령은 28일, 91일을 기준으로 하였으며, 시험재령까지 수중표준양생(20℃)을 실시하였다.

표2. 콘크리트 배합조건

시험체명	W/B (%)	S/a (%)	Slump (cm)	공기량 (%)	단위재료량(kg/m ³)				감수제 (%)	AE제 (%)
					W	B				
						C	SG	FA		
OPC	48.0	45.0	15.0	4.3	182	379	-	-	0.30	0.0030
OPC+SG40	48.0	45.0	14.0	3.9	182	228	152	-	0.30	0.0030
OPC+FA20	48.0	45.0	15.0	3.8	182	303	-	76	0.30	0.0045
OSFC	48.0	45.0	16.0	4.0	182	152	152	76	0.30	0.0060

2.3. 촉진 확산시험 방법

전기적인 촉진 확산시험 장치는 양극과 음극에 각각 카본판 및 스테인레스망을 사용하여 15V의 직류전압을 인가하였다. 전해질용액으로써 양극에는 0.3mol/L의 NaOH용액, 음극에는 0.51mol/L의 NaCl 용액을 사용하였다. 시험체의 크기는 지름 100mm, 두께 50mm이며, 시험체의 전처리에는 ASTM C1202 시험법에 준하여 실시하였다.

촉진 염화물이온 확산계수는 전해질용액 중의 이온의 이동을 나타내는 Nernst-Planck 식(1)으로 표현할 수 있으며, Mass Flux의 개념에서 염화물이온의 유속(J)은 그림1.와 같이 양극에서의 염화물이온의 농도증가율이 시간에 대하여 일정한 구간(정상상태)의 기울기를 이용하여 식(2)에 의해 계산할 수 있다. 또한, 단기적인 전위차 촉진시험의 경우, 전위차가 염화물이온의 이동을 지배하므로 식(1)에서 농도차에 의한 확산항과 대류항을 무시하고, 식(2)를 식(1)에 대입하여 정리한 식(3)을 이용하여 전기적인 촉진시험에 의한 염화물이온의 확산계수를 평가할 수 있다.

$$J = -D \frac{dC}{dx} - \frac{zF}{RT} DC \frac{dE}{dx} - Ve \quad \text{식(1)}$$

(플럭스 = 확산 + 전기적 이동 + 대류)

여기서, J : 플럭스(g/m^2s), F : 패러데이 상수($J/Vmol$),
 z : 이온의 원자가, E : 전위(V), R : 기체상수($J/molK$), T : 절대온도(K), Ve : 이동속도(m/s)이다.

$$J_d = \frac{V}{A} \cdot \frac{\Delta C_d}{\Delta t} \quad \text{식(2)}$$

$$D_d = \frac{J_d RTL}{z_d F C_d (\Delta E - \Delta E_c)} \quad \text{식(3)}$$

여기서, J_d : 염화물이온의 플럭스(mol/cm^2s), V : 양극셀의 용적(L), A : 시편의 단면적(cm^2), ΔC_d : 음극셀의 염화물이온의 농도(mol/L), Δt : 시간(s), ΔE_c 는 전극과 시험용액 사이의 전압강하이다.

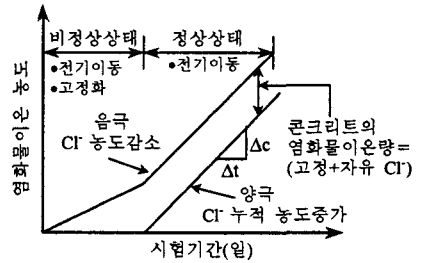


그림1. 전기적 촉진시험의 개념

3. 결과 및 고찰

3.1 강도특성

그림2는 양생재령별 확산시험체의 압축강도 발현특성을 측정 한 결과이며, 콘크리트의 압축강도는 시멘트의 수화도의 척도로써 염화물이온의 확산계수와 상관관계가 큰 것으로 알려져 있다. 시험체별 28일 압축강도는 시멘트의 재료특성에 따라 다소 차이를 보이거나 91일 압축강도는 40MPa를 약간 상회하는 동등수준의 결과이다.

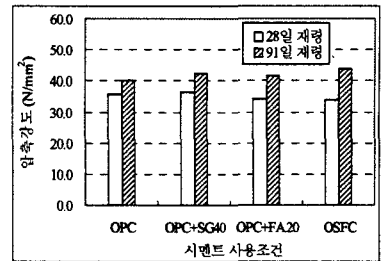


그림2. 압축강도 발현 특성

3.2 염화물이온의 전기적 이동

그림3은 각 시험체(91일 표준양생)의 양극셀에서 염화물이온의 누적증가량을 Plotting 한 결과이다. 전기적인 촉진 확산시험은 시험개시부터 음극에서는 염화물이온의 농도가 감소하고, 양극에서는 전기적 이동에 의해 일정시간이 경과하면서 염화물이온의 농도가 증가하기 시작한다. 그리고 곧바로 염화물이온의 이동이 시간에 대하여 일정한 정상상태에 도달된다.

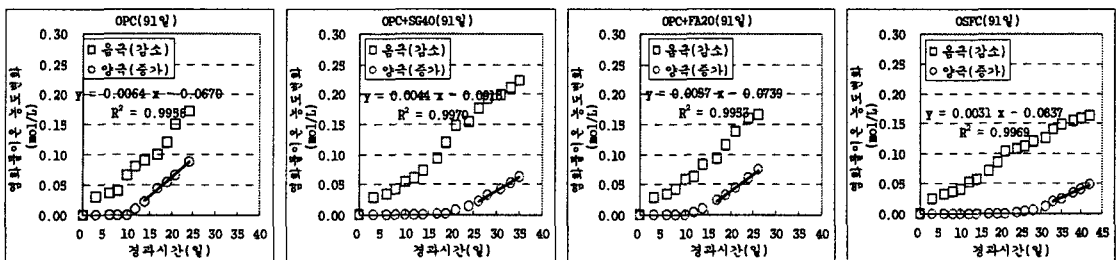


그림3. 전위차 촉진에 의한 양극 및 음극의 염화물이온 농도변화 측정결과

그림3에서 보는 바와 같이 시멘트의 재료조건에 따라 염화물이온의 통과시간 및 통과속도가 다르다는 것을 확인할 수 있다. 1종시멘트를 단독 사용한 시험체(OPC)의 경우 상대적으로 혼화재를 사용한 시험체보다 염화물이온의 통과속도가 빠른 특성을 보였다. 또한, 혼화재 종류에 따라서는 고로슬래그를 사용한 시험체(OPC+SG40)가 플라이애쉬를 사용한 시험체(OPC+FA20)보다 현저히 낮은 결과이며, 두 종류의 혼화재를 병용한 3성분계 시험체(OSFC)의 경우도 염화물이온의 통과시점 및 통과속도가 상당히 느린 특성을 보였다. 또한 이러한 시험체간의 차이는 28일 양생한 시험체에서도 동일한 경향이었다.

3.3 염화물이온의 확산계수

그림4는 각 시험체별 염화물이온의 실제 이동량을 고려한 확산계수 산정결과이다. 염화물 확산계수는 사용 시멘트 재료 및 양생재령에 따라 차이가 크며, 이는 동일W/C비와 강도영역이 동일수준이라는 점을 고려하면 시멘트 재료의 영향을 크게 받고 있다는 것을 알 수 있다. 즉, 28일 양생시편의 염화물이온 확산계수는 포틀랜드시멘트 단독 사용 시험체(OPC)를 100으로 볼 때, 고로슬래그 시험체(OPC+SG40)는 42%, 플라이 애쉬 시험체(OPC+FA20)는 83%, 두 종류의 혼화재를 병용한 3성분계 시험체(OSFC)는 44% 수준이다. 또한, 91일 양생시편의 경우 포틀랜드시멘트 단독사용(100) 대비 각각 63%, 88%, 45%수준이다. 이러한 결과는 사용량의 차이도 있지만 고로슬래그 분말의 경우 잠재 수경성반응(시멘트의 알칼리 자극)에 의해 초기 재령부터 수화가 진행되기 때문에 수화조직이 치밀해져 콘크리트중의 염화물이온의 확산계수가 플라이애쉬보다 낮은 특성을 보인다. 반면에 이들 두 종류의 혼화재를 병용한 3성분계 시험체의 경우 28일 양생한 시험체에서는 고로슬래그 시험체(OPC+SG40)와 동등수준의 결과이었으나 91일 양생 시험체의 경우 염화물이온의 확산특성이 가장 낮은 결과이었다.

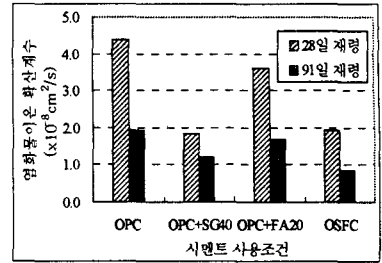


그림4. 염화물이온 확산계수 산정결과

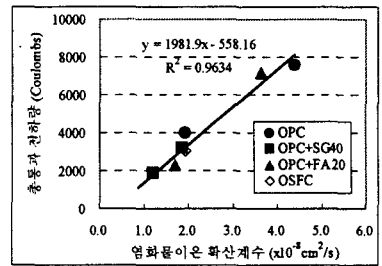


그림5. ASTM C1202와 상관성 비교

참고적으로, 그림5.은 염화물이온의 확산계수와 ASTM C1202법에 의한 염소이온 침투저항성의 관계를 비교한 것이다.

각 시험체별 염화물이온의 통과전하량은 확산계수와 양호한 상관관계를 가진다는 것을 확인할 수 있으며, 본 촉진시험에 의한 염화물이온의 확산계수 산정치는 콘크리트표준시방서에서 제시하고 있는 염해평가에 직접적으로 사용할 수는 없으나 본 시험방법은 해양콘크리트 구조물의 재료선정 및 품질관리 등 상대비교에는 유용한 평가방법으로 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

이상에서와 같이 일본 토목학회에서 제안하고 있는 전기적인 촉진시험방법에 의해 혼합계시멘트의 염화물이온 확산 및 침투특성 평가하였으며, 그 결과를 종합하면 다음과 같다.

- 1) 콘크리트 중의 염화물 이온의 침투 및 확산특성은 시멘트 재료특성에 따라 영향을 크게 받으며, 포틀랜드시멘트 단독 사용보다는 광물질 혼화재의 사용이 유리하며, 광물질 혼화재로써 플라이애쉬보다는 고로 슬래그분말이 효과적이다.
- 2) 특히, 시멘트와 반응메카니즘이 다른 고로슬래그(초기 잠재수경성 반응)와 플라이애쉬(장기 포졸란 반응)를 병용한 3성분계 시험체는 콘크리트의 미세공극 치밀화에 의해 장기재령에서의 염화물이온의 침투 및 확산특성이 가장 우수하였다.
- 3) 또한, 본 촉진 시험방법은 ASTM C1202법에 의한 염소이온 침투저항성과 양호한 상관관계를 가지며, 향후 해양콘크리트구조물의 최적재료 선정 및 품질관리 등에 활용이 기대된다.

참고문헌

- 1) 日本土木學會, “鐵筋腐食・防食および補修に関する研究の現状と今後の動向(その2)”, 2002.
- 2) 杉山隆文, Sorn VIRA, 辻幸和, 大城武, “フライアッシュコンクリートの鹽分浸透性の飛速評價に関する電氣泳動法の適用”, 土木學會論文集, Vol.56, No.711, pp.191-203, 2002.