

동결융해시 초속경 시멘트 경화체에 미치는 염화칼슘의 영향

천인숙, 심미자*, 김상욱
 서울시립대학교 화학공학과, *생명과학과

Effects of Calcium Chloride on High Early Strength Cement
 in Freezing and Thawing

In-Sook Chun, Mi-Ja Shim* and Sang-Wook Kim
 Dept. of Chem. Eng., *Dept. of Life Sci., Seoul City Univ.

서론

콘크리트가 동결로 인한 손상을 받는 원인으로서는 한 공극내의 물이 얼면서 나타나는 체적 팽창에 의한 것과 모세관 작용으로 인한 공극의 점진적인 동결팽창에 의한 것이며 무엇보다도 동결기의 염화물 제설제 산포시에 동결 및 용해염의 복합 작용으로 콘크리트는 매우 심한 동해를 받게 된다. 이것은 용해염에 의한 열충격과 용해염의 흡수성, 콘크리트의 층상 동결, 용해염의 결정압에 기인하며 Cl^- 이온이 콘크리트 경화체 내부로 침투하여 C_3A (tricalcium aluminate, $3CaO \cdot Al_2O_3$) 및 시멘트 수화물과 반응하여 최종적으로 ettringite가 생성되는 반응과정을 통하여 팽창을 일으키므로 경화체의 성능을 저하시키는 동시에 철근 콘크리트 구조물에서는 철근의 부동태 피막을 파괴, 철근 부식에 의한 팽창을 유발시켜 구조물의 수명에 큰 영향을 끼친다고 알려져 있다¹⁻⁴⁾.

본 연구에서는 일반 포틀랜드 시멘트와 짧은 시간에 필요한 압축강도를 나타내어 도로 보수시에 주로 이용되고 있는 초속경 시멘트를 사용하여 동결융해를 반복하면서 염화물 제설제인 염화칼슘이 콘크리트의 열화에 미치는 영향과 피해 메카니즘을 알아보았다.

실험

1. 재료 본 연구에서 사용한 시멘트는 일반 포틀랜드 시멘트와 도로 보수시 주로 사용되는 초속경 시멘트를(SSANGYONG 社) 사용하였다. 골재는 조골재로 최대크기 25mm이하의 쇄석과 세골재로 하천사(18mesh)를 사용하였다. 모든 골재는 시험전에 세척하여 점토분과 석분을 제거하였고 체가름후 표면 건조 포화 상태로 사용하였다. 사용한 화학 혼화제는 응결조절제로 공시체 제작시기(춘추절기)의 대기온도(15~25°C)에 따라 적량(시멘트 양의 0.5%) 첨가하였다. 약품으로는 염화칼슘($CaCl_2 \cdot 2H_2O$)을 2, 4, 6, 8% 농도의 용액으로 사용하였다.

2. 배합 본 연구를 위해 사용된 일반 포틀랜드 시멘트와 초속경 시멘트의 배합 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Mixed Proportion of Concrete

	S/A(%)	W/C(%)	Unit weight(Kg/m ³) of concrete			
			C	W	S	G
High early strength cement	35	42.5	400	170	632	1223
Portland cement	43	56	300	168	800	1060

3. 공시체 제작 및 양생 ASTM C672(Scaling Resistance of Concrete Surfaces Exposed to Deicing Chemicals)에 따라 면적 72in²(460cm²), 두께 3in(75mm)의 molds를 제작하였다. 초속경 시멘트의 경우 배합된 재료에 응결 조절제가 용해된 혼합수를 넣고 충분히 혼합하여 몰드에 주입한후 3시간후 탈형하여 압축강도 320Kgf/cm²을 나타내도록 콘크리트 공시체를 20℃에서 1일간 양생시켰으며 포틀랜드 시멘트의 경우는 같은 조건에서 14일간 양생시켰다.

4. 동결 용해에 의한 손상저항 실험 ASTM C672(Scaling Resistance Concrete Surfaces Exposed to Deicing Chemicals)에 준하여 시험편 상부에 염화칼슘 농도 2, 4, 6, 8% 용액을 약 6mm 깊이로 채우고 영하 17℃에서 18시간 동결 시킨다음 23℃, 상대습도 45%에서 6시간 용해시켜 동결 용해 1cycle로 한다. 이와같이 동결 용해 실험을 반복하고 매 5회마다 콘크리트 표면 상태를 표면 상태 판정기준에 따라 관찰하고 전 60cycle에 걸쳐 실험하였다.

결과 및 토론

염화칼슘은 산포시 초기에 약제와 접한 부분의 얼음 일부가 녹고 염화칼슘의 최저 어는점(이론상 최저어는점, -55℃)에서의 용액이 생긴다. 이때 얼음을 녹이기 위해 필요한 열량은 주변으로부터 흡수되기 때문에 설빙의 온도는 급격히 떨어지며 염화칼슘의 용해열도 발생한다. 이때 콘크리트에 나타나는 동해는 급냉각 현상에 의해서 녹은 물이 콘크리트 내부 깊숙히 침투하여 동결함으로써 나타나며 냉각 현상이 진행됨에 따라 각 시점에서의 온도 분포가 불균등하게 되어 고유 응력이 발생한다. 이들 응력의 크기가 콘크리트의 인장 강도를 넘어서면 콘크리트 표면부에 미세 균열(Micro crack)이 발생되고 반복적인 동결 용해 작용으로 콘크리트의 조직이 이완되며 결국은 파괴된다. 최저 어는점이 낮은 염화칼슘의 경우에 빙온저하가 커서 염화칼슘에 의한 피해가 크리라 예상할 수 있다.

동결용해 사이클을 60회 반복했을때 표면판정에 의한 콘크리트 피해상태를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Freezing and Thawing Test of Calcium Chloride

cycle conc. (%)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
2	○	○	○	I	I	I	I	II	II	II	II	II
4	○	I	II	II	II	II	II	II	III	III	III	III
6	○	○	I	I	I	II	II	II	II	II	II	II
8	○	I	I	II	II	II	II	II	II	II	II	II

○ :no scaling, I:very slight scaling(3.2mm depth, max. no coarse aggregate visible), II:slight to moderate scaling, III: moderate scaling (some coarse aggregate visible), IV:moderate to severe scaling, V:severe scaling(coarse aggregate visible over entire surface).

2%의 경우 4, 6, 8%에 비해 열화정도가 미약하고 4%의 경우 피해가 가장 크며 다음으로 8%, 6%의 순이었다. 액상 gel의 침출과 염화칼슘에 의한 습윤상태로 인해 전 사이클에 걸쳐 흡주변의 경화체 조직이 들뜨고 팽윤되며 무른상태로 열화가 진행된다. 4%의 농도에서 피해가 가장 심하게 나타나고 농도가 증가하면 일단 하강하는데 노상에 산포된 동결방지제는 시간이 경과함에 따라 희석될 수 있기때문에 실제의 산포에 있어서는 농도가 높은 용액에 의한 영향보다도 농도가 옅은

범위에서의 영향이 크다고 생각되므로 피해가 심각하다 하겠다.

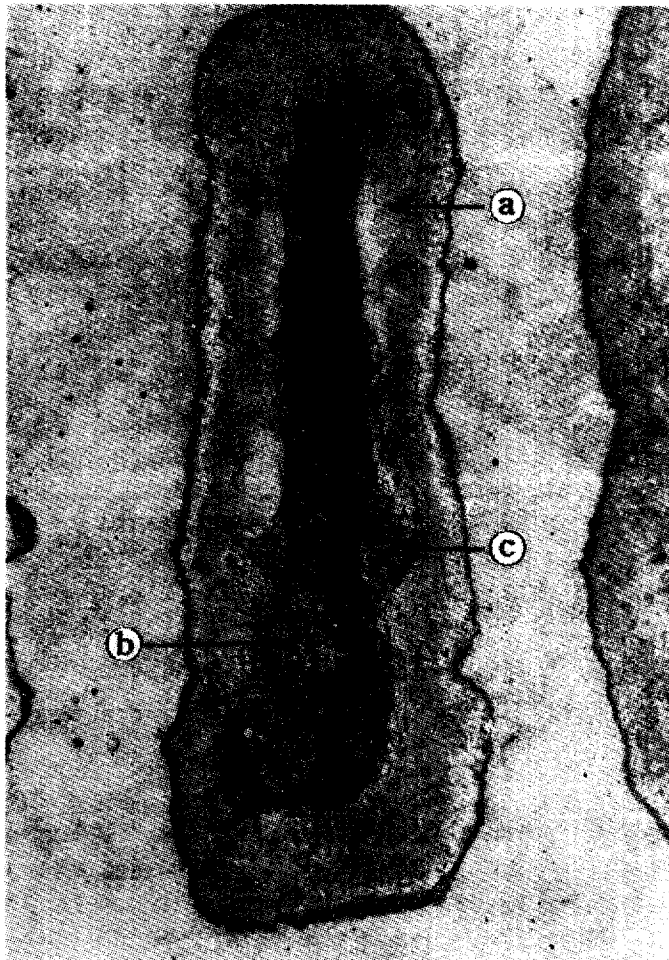
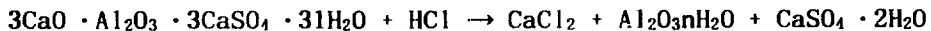


Fig.1 Surface state of hardened cement after 60 cycles of freezing and thawing at 4% CaCl₂ solution

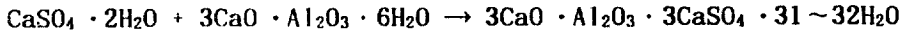
Fig.1은 염화칼슘의 농도가 4%인 경우로 동결융해 사이클을 60회 반복했을때의 콘크리트 열화상태이다. 동결융해 실험에서 염화칼슘의 경우 처음에는 염화칼슘의 용출과 액상 gel의 침출이 나타나는데(Fig. 1) ①는 시멘트 수화물 중 가장 산과 반응하기 쉬운 수산화 칼슘이 제설제인 염화칼슘과 반응하며 이때 생성된 HCl이 Ca(OH)₂와 작용하고 반응에서 생성된 CaCl₂는 용해성이므로 쉽게 용출되며 SiO₂나 Al₂O₃는 gel 상으로 되어 용액중에 침출되는 것으로 여겨진다. 동결융해가 진행됨에 따라 시편 흡주위에 pop out 현상이 나타나고 균열이 생기면서 표면이 들뜨고 판상(또는 비늘모양)으로 부서지며(Fig.1의 ②) 용액농도 4%의 경우에는 45사이클부터 골재의 노출이 관찰된다(Fig.1의 ③).

특수시멘트의 일종인 초속경 시멘트는 물과 접촉하게 되면 활성이 큰 C₁₁A₇CaF₂ 광물이 물에 곧 용해하여 Calcium silicate(C₃S, C₂S) 광물에서 용해된 Ca(OH)₂와 반응하여 Calcium aluminate 수화물을 생성한 후 다시 수분내에 CaSO₄ · 2H₂O와 반응하여 Calcium sulfo aluminate 수화물(ettringite)을 생성하여 조기강도를 발현시켜 속경성을 나타낸다. 염화칼슘이 산포된 경우에 수화물인 ettringite가 다음과 같은 반응을 하여 열화현상을 일으키는 것으로 여겨진다.



이와 같은 반응에 의하여 시멘트 수화물은 분해되어 결합능력을 잃고, 염화칼슘이나 염화나트륨을 뿌려 산의 농도가 높아져 생긴 CaSO₄ · 2H₂O는 물에 대한 용

해도가 비교적 낮으므로 다시 시멘트 중에 Calcium aluminate($3CaO \cdot Al_2O_3$) 수화물과 반응하여 ettringite로 변하면서 큰 팽창압이 생겨 콘크리트에 균열손상, 심하면 파괴를 가져온다⁵⁻⁶⁾.



또한 염소이온은 Calcium aluminate와 반응하여 Friedel염($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$)으로서 고정되고 일부는 수용성 염소로서 용존하여 콘크리트 구조물을 다공질화 시키고 압축강도를 저하, 내구성을 해친다.

한편, 일반 포틀랜드 시멘트와 초속경 시멘트를 이용한 본 실험을 동결융해 30 사이클까지 비교했을 때의 표면 판정 결과는 Table 3.과 같다. 일반 포틀랜드 시멘트는 30 사이클까지 열화현상이 관찰되지 않으며 초속경 시멘트의 경우는 피해가 심하고 열화현상이 빨리 나타남을 알 수 있다.

Table 3. Freezing and Thawing Test of Portland Cement and High Early Strength Cement with Different $CaCl_2$ Concentrations

cycle conc. (%)	High Early Strength Cement						Portland Cement					
	5	10	15	20	25	30	5	10	15	20	25	30
2	○	○	○	I	I	I	○	○	○	○	○	○
4	○	I	II	II	II	II	○	○	○	○	○	○
6	○	○	I	I	I	II	○	○	○	○	○	○
8	○	I	I	II	II	II	○	○	○	○	○	○

결론

염화칼슘의 용출과 액상 gel의 침출 그리고 염화칼슘 자체의 흡습성등으로 인하여 습윤상태가 지속되고 전 사이클에 걸쳐 흡주변의 경화체 조직이 들뜨고 팽윤되며 무른상태로 열화가 진행된다. 경화체 조직은 판상(비늘모양)으로 얇게 부서져 내린다. 액상 gel의 침출은 염화칼슘의 용해시에 생성된 HCl이 콘크리트중 $Ca(OH)_2$ 와 작용하여 생성된 $CaCl_2$ 가 용해성이므로 쉽게 용출되며 SiO_2 나 Al_2O_3 는 gel상으로 되어 용액중에 침출한 것으로 여겨지고 동결융해가 진행됨에 따라 시편 흡주위에 pop out이 생기면서 표면이 들뜨고 판상으로 부서지는데 이는 수화물과 반응하여 ettringite로 변하면서 큰 팽창압이 생겨 콘크리트에 균열손상을 가져온 것으로 생각된다. 초속경 시멘트 경화체와 일반 콘크리트 경화체의 동결융해 실험으로 초속경 시멘트가 제설제 산포시 피해가 크고 열화가 빨리 진행됨을 알 수 있다.

참고문헌

1. J. J. Beaudoin, C. MacInnis, Cem. Conc. Res., 4(139), 1974
2. M. Collepari, J. Ame. Cer. Soc., 55(534), 1972
3. G. J. Verback, P. Kilioger, Highway Research Bul., 150, 1
4. H. T. Cao et al., Cem. Conc. Res., 21(316), 1991
5. N. H. Stein, Silicate Ind., 28, 3(141), 1965
6. H. E. Schwieta, U. Ludwig and P. Jager, Highw. Res. Bd. Spec. Rep., 90(353), 1966