



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

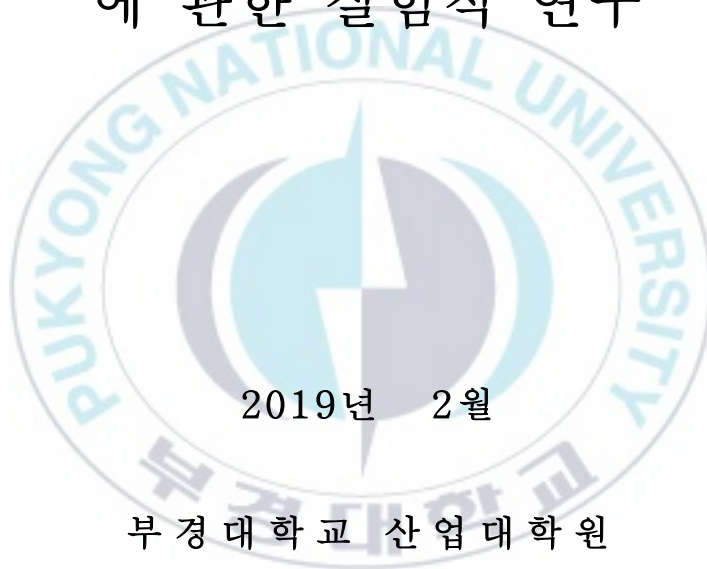
저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

Ca-Al 층상 이중수산화물을 이용한
콘크리트 내부 염소이온의 이동제어
에 관한 실험적 연구



2019년 2월

부경대학교 산업대학원

건축공학과

정현영

공학석사 학위 청구논문

Ca-Al 층상이중수산화물을 이용한 콘크리트 내부 염소이온의 이동제어 에 관한 실험적 연구

지도교수 이 재 용

이 논문을 공학석사 학위청구논문으로 제출함

2019년 2 월

부경대학교 산업대학원

건축공학과

정 현 영

이 논문을 정현영의 공학석사
학위 청구 논문을 인준함

2019년 2월 25일

주심 공학박사 정철우 (인)

위원 건축학박사 조영행 (인)

위원 공학박사 이재용 (인)

목 차

Abstract

I. 서 론	1
1.1 연구의 배경 및 목적	1
1.2 연구의 방법 및 범위	4
II. 이론적 고찰	6
2.1 철근콘크리트의 철근부식에 대한 메커니즘	6
2.2 층상이중수산화물의 개요	11
2.3 층상이중수산화물의 특성	15
2.4 층상이중수산화물의 연구동향	16
2.5 층상이중수산화물의 합성이론 및 방법	17
III. 실험 계획 및 방법	20
3.1 Ca-Al LDH 제조	20
3.2 Ca-Al LDH의 광물학적 특성	22
3.3 염소이온고정화	22
3.4 압축강도	22
3.5 염소이온 침투저항성	23

IV. 실험 결과 및 분석	28
4.1 염소이온고정화	31
4.2 압축강도	31
4.3 염소이온침투	31
V. 결 론	34
참고문헌	35



표 목 차

표 2.1 점토광물의 이온교환능력	12
표 2.2 점토광물의 이온교환능력	15
표 3.1 콘크리트 혼합비율	23



그림 목 차

그림 1.1 철근콘크리트 부식 작용	8
그림 2.1 층상이중수산화물구조	13
그림 3.1 공침법을 활용한 Ca-Al LDH 합성순서	19
그림 3.2 건조 후 분말로 만든 Ca-Al LDH의 사진	20
그림 3.3 ASTM C 1202 방법으로 콘크리트 내 전하측정	24
그림 3.4 NT-BUILD 492 테스트	25
그림 4.1 3%NaCl 용액에 침수되기 전 후 Ca-Al LDH의 XRD패턴	26
그림 4.2 침전 전 후의 Ca-Al LDH의 염소이온농도	27
그림 4.3 Ca-Al LDH를 치환한 콘크리트 압축강도	28
그림 4.4 Ca-Al LDH 콘크리트 내 염소이온 침투	29
그림 4.5 Ca-Al LDH 콘크리트 내 염소 이온 확산	30

An Experimental Study on the Control of Chlorine Ion Migration in Concrete Using Calcium Aluminum Layered Double Hydroxide

by Hyun Young Jung

Department of Architectural Engineering, Graduate School
Pukyong National University

Abstract

Calcium aluminum layered double hydroxide (Al_2O_3 Fe_2O_3 mono: AFm) is one of the hydration products that can be found in portland cement system. Since it can include various anions within its lamellar structure, it is known as one of the most effective hydration product that can bind chloride ion within its structure. In this work, calcium aluminum layered double hydroxide was synthesized using precipitation method, and the chloride ion binding effect and its relationship to prevent chloride ion migration within concrete have been investigated. According to the results in this work, 10 % replacement of Ca-Al LDH with portland cement did not significantly affect 28 day compressive strength. It was also found that use of such replacement level has successfully reduced the chloride ion penetration within concrete

Keywords: word; Ca-Al layered double hydroxide; chloride binding; compressive strength; chloride ion penetration

I. 서론

1.1. 연구의 배경 및 목적

일반적으로 콘크리트는 시멘트의 주성분인 C_3S (규산3칼슘) 및 C_2S (규산2칼슘)와 물의 수화반응으로 인해 생성된 수산화칼슘($Ca(OH)_2$)에 의해 강알칼리성(통상 pH값 13이상)을 가지게 된다. 콘크리트의 높은 알칼리성으로 인하여, 콘크리트 내부에 위치하는 철근은 표면에 부동태 산화 피막(passive oxide layer)이라는 보호성 피막을 형성하게 되어 부식이 억제된다.¹⁾ 그러나 다공성인 콘크리트는 이온이동의 방해 장벽(barrier) 역할을 완벽하게 수행하지 못하기 때문에 해상 교량이나 항만구조물 등 염화물과 같은 부식성 물질이 존재하는 곳에서는 콘크리트에 염화물이 포함된 해수가 흡수되어, 내부를 통해 확산되게 된다. 이후 철근 표면에 접촉되는 염소이온의 농도가 일정 수준이상 높아지게 되면 부동태피막을 파괴시키고 철근을 부식시킨다.^{2)~3)}

현재 염화물과 같은 부식성물질에 노출된 철근콘크리트 구조물의 내구성 저하를 억제하기 위해 물리적, 화학적 재료개발 등의 많은 기술연구가 다양한 방향으로 진행되고 있다. 포졸란 재료는 이러한 용도로 성공적으로 사용된 훌륭한 예시 중 하나이며, 일반적으로 실리카 폼, 플라이애쉬, 고로슬래그, 메타카올린 등의 포졸란 재료를 사용하여 염화물이온의 침투를 예방할 수 있는 것은 매우 잘 알려져 있다. 포졸란 재료에 의한 염소이동 제어 효과는 대부분 투수성의 감소에 의한 미세구조의 개선 효과로 인한 것으로 볼

-
- 1) Andrade, C., Keddari, M., Nóvoa, X. R., Pérez, M. C., Rangel, C. M., & Takenouti, H. Electrochemical behaviour of steel rebars in concrete: influence of environmental factors and cement chemistry. *Electrochimica Acta*, 46(24-25), pp.3905-3912. 200
 - 2) 유영란, 장현영, 김영식, 대한금속재료학회지, Vol. 44, No. 4, p. 261, 2006
 - 3) Montemor, M. F., Cunha, M. P., Ferreira, M. G., & Simoes, A. M. Corrosion behaviour of rebars in fly ash mortar exposed to carbon dioxide and chlorides. *Cement and concrete composites*, 24(1), pp.45-53. 2002

수 있다.^{4)~8)}

염화물 이온 고정화 방법 또한 염화물이온침투를 방지하는데 효과적으로 사용할 수 있다. 이는 시멘트페이스트 내 존재하는 수화생성물인 수산화칼슘 (calcium hydroxide), calcium aluminate hydrate (Friedel's salt), 그리고 규산칼슘 수화물 (calcium silicate hydrate; C-S-H)으로 염화물 이온을 해당 재료와 흡착 또는 결합을 유도하여 이동이 억제되도록 하는 방법을 말한다. 시멘트 페이스트 자체에서 생성되는 수화생성물들이 상당한 염소이온의 고정화 효과를 보임을 증명한 Kalinichev 및 Kirkpatrick 에 따르면, 수산화칼슘의 염화물이온고정효과는 다른 수화생성물에 비해 높게 나타났으며, 이는 염소이온과 수산화칼슘 사이의 강력한 수소결합에 의한 것으로 밝혀졌다. 또한 Friedel's salt에서도 상당히 강한 염화물이온고정화 효과를 보임을 증명하였는데, 이는 calcium aluminate hydrate (especially for AFm; $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ mono)의 구조체 내부에 염소이온이 쉽게 위치하는 재료의 특성에 따른다. C-S-H는 재료의 넓은 비표면적에 의한 흡착 및 염소이온과의 부분적인 수소결합에 의존하는 것으로 나타났다.^{9)~10)} 하지만 수산화칼슘은 해수로 용해되면, 염화물이온고정화 특성이 손실될 수 있다는 점을 고려하면, 칼슘알루미늄에이트 수화물에 의한 염소이온 고정화효과가 해수와 접하는 환경에

-
- 4) Chung, C. W., Shon, C. S., & Kim, Y. S. Chloride ion diffusivity of fly ash and silica fume concretes exposed to freeze - thaw cycles. *Construction and Building Materials*, 24(9), pp.1739-1745. 2010
 - 5) Chindaprasirt, P., Rukzon, S., & Sirivivatnanon, V. Resistance to chloride penetration of blended Portland cement mortar containing palm oil fuel ash, rice husk ash and fly ash. *Construction and Building Materials*, 22(5), pp.932-938. 2008
 - 6) Kouloumbi, N., Batis, G., & Pantazopoulou, P. Efficiency of natural Greek pozzolan in chloride-induced corrosion of steel reinforcement. *Cement, Concrete and Aggregates*, 17(1), pp.18-25. 1995
 - 7) Yazıcı, H. The effect of silica fume and high-volume Class C fly ash on mechanical properties, chloride penetration and freeze - thaw resistance of self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, 22(4), pp.456-462. 2008
 - 8) Asbridge, A. H., Chadborn, G. A., & Page, C. L. Effects of metakaolin and the interfacial transition zone on the diffusion of chloride ions through cement mortars. *Cement and Concrete Research*, 31(11), pp.1567-1572. 2001
 - 9) Kalinichev, A. G., & Kirkpatrick, R. J. Molecular dynamics modeling of chloride binding to the surfaces of calcium hydroxide, hydrated calcium aluminate, and calcium silicate phases. *Chemistry of Materials*, 14(8), pp.3539-3549. 2002
 - 10) Sun, G. K., Young, J. F., & Kirkpatrick, R. J. The role of Al in C-S-H: NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples. *Cement and Concrete Research*, 36(1), pp.18-29. 2006

서 매우 효율적으로 활용될 수 있음을 알 수 있다.

Calcium aluminate hydrate (especially for AFm; Al_2O_3 Fe_2O_3 mono)는 층상조직인 층상이중수산화물 (Layered Double Hydroxide; LDH)의 한 종류이며, calcium aluminate hydrates의 염화물 이온 고정화는 층상구조체 내부에 위치하는 음이온의 교환 (polymorphic transition)으로 인하여 발생하게 된다. LDH의 구조는 potlandite나 brucite의 구조와 비슷하지만 Ca^{2+} 혹은 Mg^{2+} 의 자리는 보다 작은 크기와 결합된 3가 금속양이온 (Al^{3+} , Fe^{3+} , ...)으로 치환되어 있는 상태이다.^{11)~12)}

AFm은 이러한 양이온들 간의 크기 차이 때문에 층구조에서의 뒤틀림이 발생하는데 이는 층 사이 공간을 만들어 내게 된다. 2가의 양이온을 가진 금속을 3가 양이온을 가진 금속으로 치환함으로 인하여, 구조물의 전하균형을 맞추기 위해 음이온이 뒤틀린 층사이 공간에 채워져야 하는데, 이에 따라 여러 가지 형태의 음이온 즉, 황산염(sulfates), 탄산염(carbonates), 질산염(nitrates), 염화물(chlorides), 등이 LDH의 층상 구조물에 유입되어 고정화된다. 그리고 이 음이온들의 상전이는 재료 자체의 열역학적 안정성에 영향을 크게 받을 수 있다.^{13)~15)} 이는 염화물이 풍부한 환경에서 다른 종류의 음이온 대신 염소이온의 LDH의 층공간 사이에 위치 할 수 있다는 것을 의미한다.

기존의 연구결과를 고려할 때, LDH가 염화물 이온의 고정화 효과를 가지는 것은 확실하다. 하지만 LDH의 염소이온 고정화 효과가 실제 콘크리트

11) Taylor, H. F. Cement chemistry. Thomas Telford. 1997

12) Xu, Z. P., & Braterman, P. S. Synthesis, structure and morphology of organic layered double hydroxide (LDH) hybrids: Comparison between aliphatic anions and their oxygenated analogs. Applied Clay Science, 48(1-2), pp.235-242. 2010

13) Lothenbach, B., & Winnefeld, F. Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. Cement and Concrete Research, 36(2), pp.209-226. 2006

14) Radha, A. V., Kamath, P. V., & Shivakumara, C. Mechanism of the anion exchange reactions of the layered double hydroxides (LDHs) of Ca and Mg with Al. Solid State Sciences, 7(10), pp.1180-1187. 2005

15) Matschei, T., Lothenbach, B., & Glasser, F. P. The AFm phase in Portland cement. Cement and Concrete Research, 37(2), pp.118-130. 2007

내부에서 염소이온의 침투깊이를 억제시키는지에 대한 내용은 명확히 증명된 바가 없다. 따라서 본 연구에서는 이러한 내용을 실증하기 위한 실험을 진행하고자 한다. 또한 본 연구에서는 여러 종류의 LDH 중 Ca-Al LDH를 선택하였는데, 이는 시멘트 자체의 수화생성물과 매우 유사한 재료이므로, 포틀랜드 시멘트와의 호환성 문제가 전혀 발생하지 않을 것으로 판단하였기 때문이다.^{16)~19)}

1.2. 연구의 방법 및 범위

본 연구는 Ca-Al LDH를 공침법에 의해 직접 제조하고, 제조된 Ca-Al LDH가 구조체 내부에 염소이온을 고정시키는지의 여부를 직접 검증한 후, 시멘트의 일부 (10%)를 Ca-Al LDH로 치환시켜 압축강도 및 염소이온 침투저항성을 확인하고자 하였다.

염소이온 고정화효과는 제조된 Ca-Al LDH를 3%의 NaCl 수용액에 침지시킨 후, 1) 침지 전과 후의 XRD 패턴 변화를 분석하여 염소이온에 음이온 교환에 의한 결정구조의 변화, 및 2) 침지 전 후의 3%의 NaCl 수용액의 염소이온 농도감소를 정량적으로 확인하여 판명하고자 하였다.

압축강도를 시험하기 위해 물시멘트 비 (이하 w/c) 0.40의 모르타르를 및 시멘트량의 10%를 치환한 Ca-Al LDH와 혼입 모르타르를 이용하여 50mm X 50mm X 50mm 큐브 시험체를 제작하였다. 양생은 배합 후 1일간 23 ± 2°C, 상대습도 50%인 실험실에 보관하였으며, 이후의 27일간은 23 ± 2°C의

-
- 16) Olfs, H. W., Torres-Dorante, L. O., Eckelt, R., & Kosslick, H. Comparison of different synthesis routes for Mg - Al layered double hydroxides (LDH): characterization of the structural phases and anion exchange properties. *Applied clay science*, 43(3-4), pp.459-464. 2009
 - 17) Kuhlmann, H., Seward, P., Buhl, J. C., Beavers, K., Schenk, M., & Bull, C. U.S. Patent No. 6,656,382. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office. 2003
 - 18) Zhang, F., Zhao, L., Chen, H., Xu, S., Evans, D. G., & Duan, X. Corrosion resistance of superhydrophobic layered double hydroxide films on aluminum. *Angewandte Chemie*, 120(13), pp.2500-2503. 2008
 - 19) Rives, V. Layered double hydroxides: present and future. Nova Publishers. 2001

포화수산화칼슘 수용액에 침지시켜 수중양생을 진행하였다.

콘크리트 또한 마찬가지로 플레인콘크리트와 시멘트량의 10%를 치환한 Ca-Al LDH 혼입 콘크리트를 제작한 후, NT-BUILD 492, ASTM C 1202의 두가지 방식을 활용하여 염소이온 침투 저항성을 검증하고자 하였다. 양생과정은 압축강도용 모르타르 시험체와 동일한 과정의 28일 양생을 거쳤다.



II. 이론적 고찰

2.1. 철근콘크리트의 부식 메커니즘

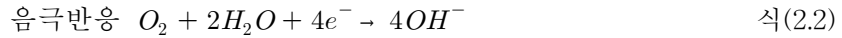
철근 부식으로 인한 콘크리트의 열화는 콘크리트의 내구성에 큰 영향을 주는 요인 중 하나이다. 따라서 철근부식을 얼마나 억제할 수 있는가에 따라 콘크리트의 수명은 달라진다고 말할 수 있다. 콘크리트는 시멘트, 골재, 배합수 및 혼화제 등 각각의 다른 특징을 가지고 있는 재료들로 이루어져 있으며 이것을 운반, 배합, 타설, 비빔, 양생하는 방법에 따라서 품질의 변화가 일어난다. 이외에도 외부로부터 발생하는 여러 요인들인 염화물, 콘크리트의 중성화, 충격에 의한 투수, 동결 융해로 인하여 균열, 팽창 등의 이유에 의한 단면탈락, 철근의 부식 등 여러 형태의 열화현상이 일어난다.²⁰⁾

철근콘크리트 구조물은 강알칼리성(pH 13이상)으로 철근 표면에 치밀한 부동태 산화 피막(Passive oxide layer)이 생기므로 일반적으로는 철근이 부식되기 어렵다. 그러나 콘크리트 중 염화물이온(Cl^-)이 일정량 이상 발생하게 되면 부동태 산화 피막의 부분적 파괴로 인하여 철근이 부식하기 쉽게 된다.²¹⁾ 부동태 산화 피막을 파괴하는 성분에는 할로젠 이온(Cl^- , Br^- , I^-), 황산염이온(SO_4^{2-}), 황화물(S^{2-}) 등의 음이온이 있다. 이온들 중 염소이온(Cl^-)의 작용이 가장 강하며 콘크리트 내에 혼입될 수 있는 기회가 가장 많기 때문에 콘크리트 내 철근부식에 가장 유해한 이온이라고 할 수 있다. 염소이온은 부동태 산화 피막의 약점에 흡착, 피막을 국부적으로 파괴하므로 철근 표면에 부식 (pitting corrosion)을 일으키는 원인이다. 활성상태에 있는 철근은 철이 이온화하는 양극반응 (식 (2.1))과 산소와 환원하는 음극반응 (식 (2.2))이 일어난다. 아래 그림 2.1은 철근콘크리트의 철근 부식작용을 나

20) 정진아, 철근콘크리트 구조물의 부식 및 방식 모니터링에 관한 연구, 부산대학교, 박사학위논문, p.12, 2013

21) 소형석, 철근콘크리트구조물에서 철근의 부식을 측정하기 위한 직류 전기저항법의 이용에 관한 실험적 연구, 대한건축학회 논문집-구조계, 24(6), pp.93-100, 2008

타내고 있는 개념도이다.



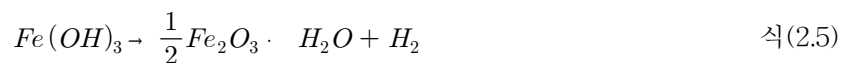
위의 두 반응의 전체 반응은 두 반응을 더하면 아래의 식 (2.3)과 같이 수산화 제1철($Fe(OH)_2$)화합물이 생성되어진다.



수산화 제1철 화합물과 함께 산소, 물이 반응하여 다음의 식 (2.4)와 같이 수산화 제2철($Fe(OH)_3$)화합물이 생성되어진다.



수산화 제2철은 이후 다음의 식 (2.5)와 같이 녹을 형성하게 된다.²²⁾



22) 김호진, 철근콘크리트 구조물의 미시적 철근부식 모델과 부식균열의 발생 예측, 연세대학교, 석사학위논문, pp.20-22, 2002

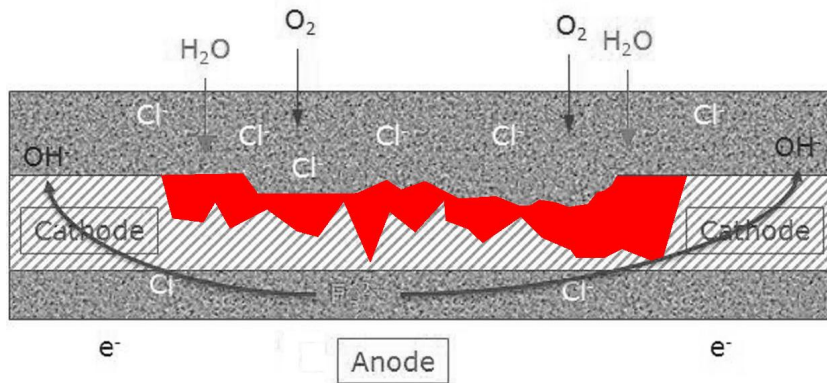


그림 2.1 철근콘크리트 부식 작용²³⁾

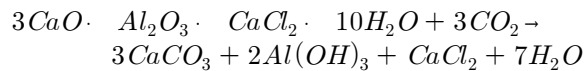
2.1.1. 철근부식의 발생인자

1) 염화물

염화물은 콘크리트 제조시 해사 또는 혼화제의 사용에 의한 선천적 염화물과 구조물이 완성된 이후 바닷물 또는 동절기의 제설제 등 다양한 외부 환경에 의하여 생기는 후천적 염화물의 두 형태로 철근 콘크리트 구조물 속으로 유입된다. 시멘트의 수화물인 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)과 침투되어지는 염소이온(Cl^-)이 반응하여 염화칼슘이 생성될 수 있으며, 이러한 경우 물에 지속적으로 접하는 환경에 노출되면, 염화칼슘이 수용액의 형태로 외부로 유출되어, 공극이 생성될 수 있다. 그러나 그 중 일부의 염화물은 침식성이 없는 Friedel's salts ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)라고 하는 복염을 형성하게 된다. Friedel's salts는 AFm 그룹의 한 종류로써, 시멘트 속 알루미늄산삼석회(C_3A)의 수화물로 생성되어 시멘트의 종류나 화학조성에 따라 발생하는 양이 다를 수 있고, 주변의 환경변화에 따라 구조체의 내부에 위치한 염소이

23) 경은진, 철근콘크리트 구조물용 다기능 멀티센서의 부식 모니터링에 관한 연구, 한국해양대학교, 석사학위논문, p.11, 2012

온이 빠져나갈 수 있으나, 염소이온이 풍부한 환경에서는 매우 안정적으로 거동한다는 장점을 가진다. 또한 화학적으로도 불안정하므로 환경조건의 변화에 따라서도 생성량이 다르다. Friedel's salts는 이산화탄소(CO₂)가 침입하면 다음의 식 (2.6)과 같이 염화물이 분리될 수 있다.



식(2.6)

2) 산소

철근이 이온화되는 반응 중 음극반응에서 나타난 바와 같이 철근이 부식하기 위하여서는 수중의 용존 산소가 필요로 한다. 이는 음극반응을 촉진하는 역할을 하며, 철근의 부식속도를 더욱 증대시킨다. 콘크리트 내부의 철근부식에 기본적으로 염화물의 존재, 또는 pH의 저하와 같이 철근 표면에서 산소의 존재는 매우 중요한 인자로 작용된다. 예로 해수가 철근 표면까지 침투하고 염화물 이온이 부동태 산화피막을 파괴하더라도 산소가 철근의 표면에 도달하지 못한다면 철근의 부식은 생기지 않는다. 해수 중엔 산소용해도가 작고, 콘크리트 공극이 물로 채워져 있기 때문에 산소의 확산 속도는 상당히 지연된다. 따라서 해수에 침지된 콘크리트 구조물은 철근의 부식이 발생하더라도 그 규모는 매우 적을 수 있다. 이에 비하여 해양 대기 중의 구조물에서는 충분한 산소가 존재 하며, 건습의 반복에 의하여 염화물의 농축이 일어나므로 콘크리트 구조물 중 철근 부식이 발생할 확률이 자연히 높아진다. 이때 콘크리트 내부에 있어 산소의 확산성은 콘크리트의 타설 품질과 피복의 두께에 따라 모두 다르게 나타난다. 산소의 확산은 철근의 부식속도를 증대시키기도 하지만, 부동태산화피막이 파괴되기 어려운 높은 pH의 환경에서는 산소가 부동태산화피막의 약점을 보호하고, 피막형성과 유지에 기여할 수 있다. 따라서 산소공급이 원활한 환경 하에는 콘크리트가 염화물

등을 함유하지 않게 되면 (높은 pH 환경) 철근 부식은 상당히 억제된다고 말할 수 있다.²⁴⁾

3) 중성화

콘크리트속의 수산화칼슘은 대기 중 탄산가스와 반응하여 탄산칼슘을 생성하여 대기 중 표면에서부터 서서히 알칼리성을 잃는다. 또한 콘크리트가 물과 만나게 되면 수산화칼슘이 용출된다. 콘크리트가 이와 같은 작용에 의하여 중성화 하면서 pH가 떨어지게 되면, 철근의 표면을 보호하고 있던 부동태피막이 파괴되어 철근의 부식속도가 매우 증가된다. 콘크리트의 중성화의 진행속도는 보통의 경우 천천히 진행되며, 많은 경우 중성화 두께는 콘크리트 피복에서 2~3cm의 범위이다. 하지만 최근 이산화탄소 농도의 증가경향과 대기 오염 등의 이유로 인한 산성비등의 영향으로 중성화 피해가 점점 늘고 있다.²⁵⁾

4) 투수성

투수성의 경우 콘크리트의 물-시멘트비(w/c)가 큰 영향을 미치며, w/c가 높아질수록 투수성이 커져 철근의 부식이 더욱 쉽게 일어나게 된다. 이러한 경우 포졸란재와 같은 혼화재료를 활용하여 미세구조를 개선하게 되면, 철근의 부식을 효율적으로 억제할 수 있다.

5) 매크로 전지작용

콘크리트의 내외부 환경의 불균일성으로 철근 표면에 전위차가 생길 수 있다. 이럴 경우 부식전지가 형성 될 수 있으며 이와 같은 전지작용은 전위차가 생기는 거리가 큰 경우 매크로 전지작용이라 부른다. 이종 금속의 접촉

24) 박장현, EIS를 이용한 염화물 및 방청제가 첨가된 콘크리트 내부 철근의 부식거동평가에 관한 실험적 연구, 한양대학교, 석사학위논문, p.8, 2017

25) 윤강훈, 철근 부식속진 실험에 의한 방청기법평가, 중앙대학교, 석사학위논문, p.22, 2000

작용으로 발생하는 전지작용, 철근노출에 의하여 발생하는 활성-부동태 전지작용, 농도 분포의 불균일성에 의하여 발생하는 농도차 전지 작용이 이에 포함된다.

6) 미주전류의 영향

콘크리트 구조물에 외부의 전류가 유입 또는 유출되는 경우는 일반적으로 극히 드물지만 전철이나 직류 전기 설비에서 새어 나오는 전류가 콘크리트 내의 철근으로 유입되게 되면 전류가 철근에서 유출되어지는 장소의 철근에 부식을 발생시킬 가능성이 생긴다. 이러한 부식을 미주전류 부식 또는 전식이라고 말한다.²⁶⁾

2.2. 층상이중수산화물의 개요

하이드로탈사이트 (hydrotalcite)는 천연광물로써 1842년 스웨덴에서 발견되었으며 일반적인 구조식이 알려진 이래로 약 100년이 지난 1930년, Feiknecht에 의해 실험실에서 합성으로 재현되었다.²⁷⁾ 층상이중수산화물은 2가 금속 양이온과 3가 금속 양이온의 층으로 구성되어 있으며, 양전하를 띠는 이온층과 이온교환이 가능한 음이온으로 전하균형을 이루는 층상구조물로써 음이온 층은 다양한 유·무기이온들로 교환이 가능하다. 이런 층상물질의 예로는 점토, Graphite, Montmorillonite, Kaolinite, 하이드로탈사이트류 화합물(Hydrotalcite-like Compound ; $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$) 등이 있다.²⁸⁾ 아래 표2.1은 층상물질의 유사구조들 종류를 정리한 내용이다.

26) 박장현, EIS를 이용한 염화물 및 방청제가 첨가된 콘크리트 내부 철근의 부식거동평가에 관한 실험적 연구, 한양대학교, 석사학위논문, p.10, 2017

27) 강미라, 공침법을 이용한 층상이중수산화물의 합성과 특성평가, 경남대학교, 박사학위논문, p.1, 2005

28) 김광덕, 층상이중수산화물의 이온교환에 의한 염소이온 제거 특성, 경북대학교, 박사학위논문, p.39, 2015

표 2.1 하이드로탈사이트 층상물질의 유사구조 종류

이 름	구 조 식
Desautelsite	$Mg^6Mn^{3+}_2(OH)_{16}[CO_3] \cdot 4H_2O$
Droninoite	$Ni_6Fe^{2+}_2(OH)_{16}Cl_2 \cdot 4H_2O$
Hydrotalcite	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$
Hydrotalcite-3R	$Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$
Iowaite	$Mg_6Fe^{3+}_2(OH)_{16}Cl_2 \cdot 4H_2O$
Meixnerite	$Mg_6Al_2(OH)_{16}(OH)_2 \cdot 4H_2O$
Pyroaurite	$Mg_6Fe^{3+}_2(OH)_{16}[CO_3] \cdot 4H_2O$
Reevesite	$Ni_6Fe^{3+}_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$
Stichtite	$Mg_6Cr^{3+}_2(OH)_{16}[CO_3] \cdot 4H_2O$
Takovite	$Ni_6Al_2(OH)_{16}[CO_3] \cdot 4H_2O$
Woodallite	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}Cl_2 \cdot 4H_2O$
Muskoxite	$Mg_7Fe_4O_{13} \cdot 10H_2O$

층상이중수산화물은 자연계 상태로 존재하지만 제조하는 것이 간단하고 경제적이기 때문에 인공적으로 합성 제조하여 다양한 종류의 층상이중수산화물을 합성할 수 있다.²⁹⁾ 또한 유·무기의 음이온을 흡착, 이온교환의 능력을 가지고 있고, 다른 음이온고정 소재에 비하여 그 능력이 우수하며 비표면적과 열에 대하여 안정성이 높다는 장점을 가지고 있다. 아래의 식 (2.7)은 층상이중수산화물의 일반식을 표현한 것이다.

$$[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}[(A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O]^{x-} \quad \text{식(2.7)}$$

29) 박정안, 이창구, 강진규, 김성배. 층상이중수산화물에 의한 인공지하수내의 박테리오파지 T7 제거, 대한환경공학회지, 33(6), pp.426-431, 2011

여기서 2가 양이온인 M^{2+} 는 Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn 등으로 구성될 수 있으며 3가 양이온인 M^{3+} 는 Al, Mn, Fe, Cr, Sc, Ca 등의 이온들이 포함될 수 있다. 층 사이에 삽입되는 음이온인 A^{m-} 는 Cl , NO_3 , ClO_4 , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} 등 여러 가지 무기 음이온이 함유될 수 있다.³⁰⁾ 층상이중수산화물의 층간간격조절에서 중요한 양이온의 몰비를 의미하고 있는 x 는 $(M^{2+}/M^{3+})=0.20 \sim 0.33$ 으로 분포한다. 이는 다양한 층간간격 및 층전하를 가지는 층상이중수산화물을 제조할 수 있다는 것을 의미한다. 그림 2.2은 층상이중수산화물 구조를 간략하게 도식화한 것이다.

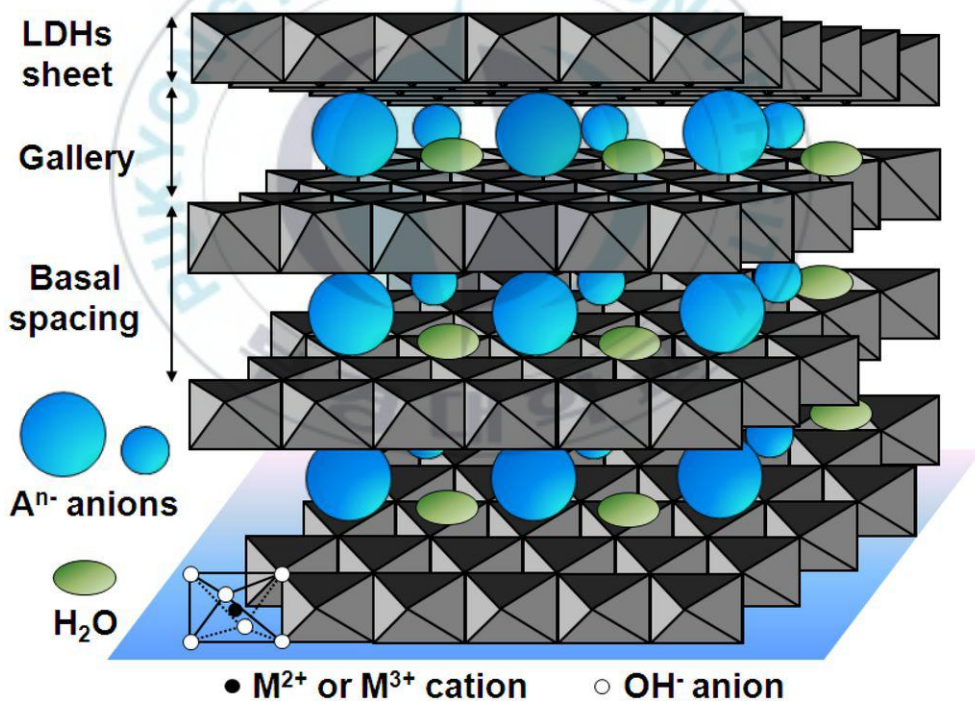


그림 2.2 층상이중수산화물 구조³¹⁾

30) Kim, S. J. Morphology, Transparency, and Thermal Resistance of SAN Nanocomposites Containing Organically Modified Layered Double Hydroxides. Polymer Korea, 36(3), pp.287-294, 2012.

31) 김광덕, 층상이중수산화물의 이온교환에 의한 염소이온 제거 특성, 경북대학교, 박사학위논문, p.42, 2015

층상이중수산화물은 6개의 수산기와 2가 금속 양이온이 정팔면체의 구조를 이루고 있는 부분이 이질동상형으로서 형성과정에서 그 크기가 비슷한 3가 금속 양이온이 치환되어 층과 층사이에 전하가 부족하게 되어 LDH의 층 표면이 양전하를 띠게 된다. 이렇게 생성된 양전하를 상쇄하기 위해 층과 층 사이에 음이온이 끼어들게 되어 전체적으로 전기적 중성을 띠게 된다. 또한, 층 사이에 삽입되어지는 음이온과 함께 수소결합에 의해 층 안에 물 분자가 존재 할 수 있다.

2.3. 층상이중수산화물의 특성

층상이중수산화물의 특성은 염기성, 음이온교환 및 열적 안정성, 흡수 등을 들 수 있다. 또한 이것이 400°C 이상에서 소성되어 생성된 혼합금속산화물의 특성은 넓은 표면적과 염기성 및 기억효과로 요약된다. 층상이중수산화물은 층간사이에 이온교환이 가능한 음이온을 보유하고 있으므로 이온교환기로서의 활용이 가능하다. 하지만 자연계에 존재 하고 있는 층상이중수산화물은 층간음이온으로서 탄산염을 함유하고 있는데 탄산염의 아주 높은 이온선택성 (Ion selectivity)에 기인하여 좀처럼 다른 음이온과의 이온교환이 되지 않는다. 그래서 층상이중수산화물의 인공 합성시 탄산이온보다 이온선택성이 떨어지는 음이온 Cl^- , NO_3^- , SO_4^- 등을 삽입하여 이온교환능력이 향상시키는 방법들이 모색되어졌다.³²⁾ 층상이중수산화물의 이온교환능력은 약 2~5 meq/g 이다. 이것은 양이온성 점토에 비하여 상대적으로 큰 값이며, 상업계에서 사용되는 유기계 음이온교환기의 이온교환용량인 0.65~4.2 meq/g와 유사한 범위로 볼 수 있다. 일반적인 점토광물의 이온교환능력을 아래의 표 2.2에 나타내었다.

32) 이승엽, 수용액내에서 Mg/Al-NO₃ 및 Ca/Al-NO₃ 층상이중수산화물(LDHs)의 염소이온 고정화 특성에 관한 실험적 연구, 한양대학교, 석사학위논문, p.43, 2016

표 2.2 점토광물의 이온교환능력

Clay Minerals	Ion exchange capacity (mEq/100g) ³³⁾
Kaolinite	3 ~ 15
Smectite	80 ~ 150
Vermiculite	100 ~ 150
Illite	10 ~ 40
Chlorite	10 ~ 40
Montmorillonite	81 ~ 100
LDH	200 ~ 500

층상이중수산화물은 450~700°C에서 소성을 거치고 생성되어지는 혼합금속 산화물은 층상구조가 파괴 되어진 물질이지만 음이온이 존재하는 수용액 안에서 재수화반응과 이온교환 반응에 의하여 처음의 층상구조로 회복되는 특성이 있다. 층상구조로 회복되는 이러한 특성을 기억효과(Memory Effect)라고 하는데 이러한 특성은 층간의 삽입된 음이온을 다양하게 변화시키는 방법을 제공할 뿐만 아니라 수용액에서의 유해음이온을 고정시키는 방법으로 응용가치가 있다.³⁴⁾

2.4. 층상이중수산화물의 연구 동향

LDH의 활용은 기존의 hydrotalcite을 이용하여 다양한 응용분야들로 확장될 수 있기에 근래에 들어 더욱 많은 관심을 받고 있다. 기존 촉매분야 특히 음이온 교환체로 폐수에 존재하는 불필요한 음이온을 제거하는 연구가

33) 밀리그램당[당]량. milliequivalent의 약자. (네이버 지식백과)

34) 김광덕, 층상이중수산화물의 이온교환에 의한 염소이온 제거 특성, 경북대학교, 박사학위논문, pp.43-45, 2015

이루어져 왔으며, 생화학무기의 혼합체로서의 생화학적 측면의 연구 또한 활발히 진행되고 있다. LDHs는 촉매 또는 촉매 보조제, 나노활성제의 선택적 처리, 분리와 막이용기술, 여과, 유해성 음이온의 제거, 전기 및 광활성 물질 분야 등에 응용이 되며 가장 많이 연구가 진행된 응용분야는 불균일 촉매에 관한 것이다.

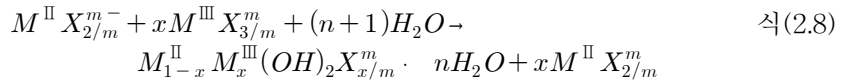
LDH는 2가, 3가 금속 양이온을 다양하게 변화시켜서 여러 가지 물질을 합성 함으로 용도에 맞게 적용할 수 있는 장점이 있어 실리카, 금속산화물, 금속수산화물등 과 같은 많은 종류의 무기 흡착 시스템의 연구에 활발히 활용되고 있으며, 일부는 상업화 되었다.

2.5. 층상이중수산화물의 합성 이론 및 방법

합성방법으로 침전법(Precipitation method), 에멀전법(emulsion method), 졸 겔법(Sol-gel method), 휘산법(Volatilization method), 분무열분해법(Spray pyrolysis method) 및 기타 액상반응법등이 존재한다. LDH의 합성법은 주로 공침법을 이용하고 있다. 공침전법이 아닌 합성법도 기본적으로 반응물들이 침전하여 발생하는 침전물이 LDH 슬러리가 되는 것이므로 LDH 생성의 기본은 침전 반응이라고 할 수 있다. 본문에서는 기초적인 방법 3가지를 요약하여 정리하였다.

1) 공침법(共沈法 / Co-precipitation)

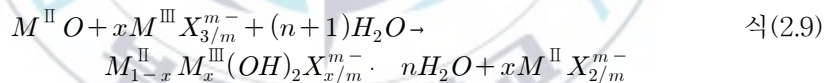
공침법은 층상이중수산화물의 대표적 합성법이다. 반응기에 물과 2가 금속 양이온 및 3가 금속 양이온을 적정비율로 혼합한 용액을 첨가하여 얻어지게 된다. 합성 시 반응에 대한 식은 아래의 식 (2.8)과 같으며, 양이온과 음이온 종을 각각 달리하여 합성되는 방법이다.



공침법 메커니즘은 층과 층간 삽입물 영역의 공동형성이 얇은 층으로 분리되는 상태 없이 매우 초기에 일어난다. 공침법의 실험 변수로 반응기의 온도, 반응과정의 pH, 양이온의 몰 비, 층간음이온의 농도, 침전물의 숙성조건, 침전물의 건조조건 등이 있다. 그리고 합성에 사용되는 실험장비에 의한 실험변수가 생길 수 도 있다.

2) Salt-oxide method (염-산화물법)

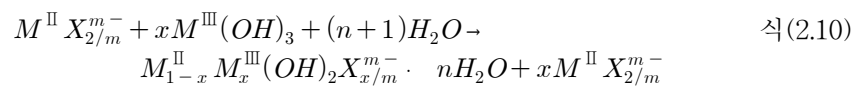
이 합성법은 Zn-Cr-Cl 체계를 사용하기 위해 처음 사용된 방법으로 Zinc oxide의 현탁액과 실온에서 며칠 동안 과포화된 Chrominum chloride 현탁액이 반응되어 $Zn_2Cr(OH)_6Cl \cdot 2H_2O$ 에 상응된 단일 화학 구조가 얻어짐으로 발현하게 된 합성법이다. 반응식은 다음의 식 (2.9)와 같다.



3) Induced hydrolysis method (유도가수분해법)

유도가수분해법은 두 단계에 걸친 제조 방법이다. 첫번째 단계에서 3가 금속양이온을 염기성 용액에 침전시키고 두 번째 단계에서 일정량의 pH를 유지하면서 2가 금속 양이온을 천천히 주입하여 LDH 슬러리를 얻어내는 방법이다. 반응식은 다음의 식 (2.10)과 같다.³⁵⁾

35) 이승엽, 수용액내에서 Mg/Al-NO₃ 및 Ca/Al-NO₃ 층상이중수산화물(LDHs)의 염소이온 고정화 특성에 관한 실험적 연구, 한양대학교, 석사학위논문, 2016



III. 실험 계획 및 방법

3.1. Ca-Al LDH 제조

본 연구에서 활용된 Ca-Al LDH의 합성에는 공침법이 활용되었다. 그림 3.1에 세부적인 합성절차를 도식화하여 표현하였다.

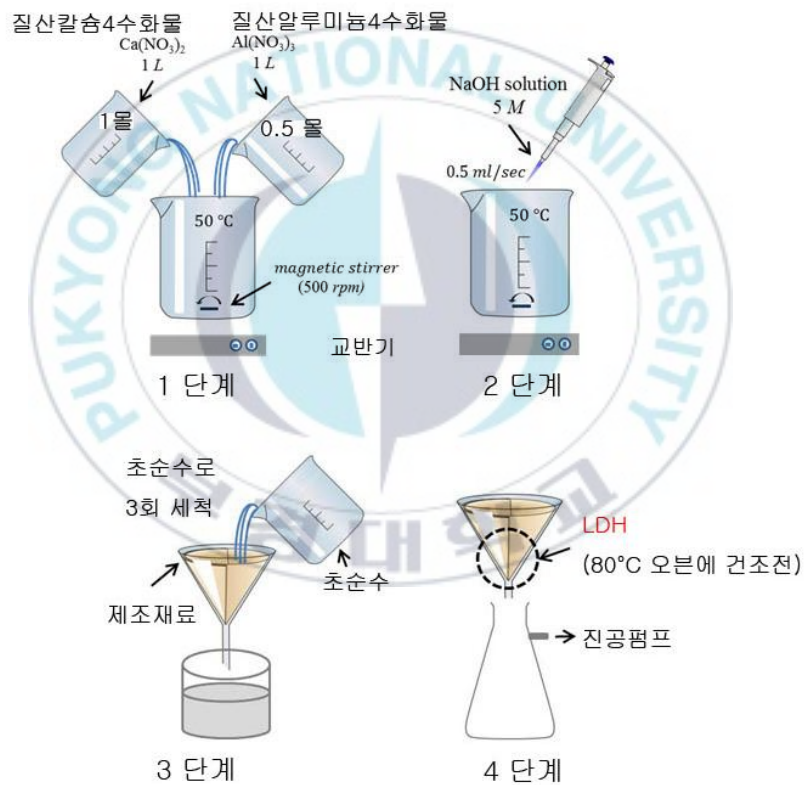


그림 3.1 공침법을 활용한 Ca-Al LDH 합성순서

공침법에 의해 Ca-Al LDH를 제조하기 위하여, Calcium nitrate tetrahydrate ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)와 aluminum nitrate nonahydrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)를 사용하였다.

9H₂O) 수용액을 활용하였다. 우선 Ca와 Al의 몰비를 2:1로 맞추기 위해 1몰의 Ca(NO₃)₂와 0.5몰의 Al(NO₃)₃ 용액을 조제한 후, 하나의 비커에 동시에 부어 균일하게 섞이도록 하였다. 이후 혼합 용액의 온도를 50°C가 될 때까지 상승시키며 magnetic stirrer 및 교반기(500rpm)를 활용하여 저어주었다. 혼합 용액의 온도를 50°C로 유지한 상태에서, 5몰의 NaOH용액을 정밀피펫을 사용하여 0.5M ml/sec의 비율로 투입하여 하얀색의 Ca-Al LDH의 침전을 유도하였다. NaOH용액을 추가는 더 이상 고체 침전이 일어나지 않을 때까지 지속하여 진행하였다.

침전된 물질은 Buchner funnel, 깔대기, 및 거름용지 (filter paper)를 사용하여 걸러 내었다. 거름 시간을 단축시키기 위해 Buchner funnel에 진공펌프를 연결시켰다. 거름 이후에, LDH에 남아 있을 수 있는 NO₃ 이온에 의한 영향을 최소화하기 위하여, 3번의 추가 세척과정을 진행하였다. 세척은 초순수 (18MΩ·cm)를 활용하였다. 이후 남은 하얀색의 고체를 80°C 오븐에 24시간동안 두어 모든 수분을 증발시켰다. 건조가 완료된 후 막자사발을 이용하여 곱게 갈고, 이를 실험에 활용하였다. 오븐에서 건조가 완료된 Ca-Al LDH 및 grinding이 완료된 Ca-Al LDH의 이미지를 그림 3.2에 나타내었다.



오븐에 건조된 LDH

분말상태의 LDH

그림 3.2 건조 후 분말로 만든 Ca-Al LDH의 사진

3.2. Ca-Al LDH의 광물학적 특성

공침법에 의해 제조된 Ca-Al LDH의 광물학적 특성을 검증하기 위하여 X-선 회절분석 (X-ray diffraction)을 활용하였다. X선 회절분석에 사용된 장비는 Rigaku사의 Ultima IV이며, 스캔각도 (2θ) 5° 에서 70° , 전압 및 전류는 각각 40kV 및 40mA를 활용하였다.

3.3. 염소이온고정화

합성된 Ca-Al LDH의 염소이온고정화효과를 확인하기 위하여 아래와 같은 실험을 진행하였다. 우선 1리터의 3% NaCl(순도 99%)용액에 50g의 Ca-Al LDH를 일주일 동안 침지시킨 후, 3% NaCl용액으로부터 Ca-Al LDH를 빼내어 80°C 오븐에서 18시간동안 건조시켰다. 이후 발생한 염소이온에 의한 상전이 현상 (염소이온의 고정화 효과)을 관찰하기 위하여 X선 회절분석을 활용하였다. X-선회절분석에 사용된 setup은 앞 절에서 설명한 내용과 동일하게 설정하였다.

또한 Ca-Al에 의한 염소이온의 고정화효과를 추가적으로 검증하기 위하여, 침지 전 후의 염소이온 농도의 변화를 이온 크로마토그래피(DIONEX, ICS-1000, United state)를 통해 확인하였다.

3.4. 압축강도

Ca-Al LDH가 시멘트 복합체의 압축강도에 미치는 역할을 이해하기 위하여 시멘트:모래 중량비율 1:3인 표준 모르타르 시험체를 제작하고, 이의 28일 압축강도를 측정하였다. 모르타르의 배합절차는 ASTM C 305 "Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars

of Plastic Consistency”를 따라 진행하였다.

모르타르의 배합 후, 모르타르 시편을 50mm x 50mm x 50mm 큐브틀에 부어 넣고, 다짐봉을 이용하여 강도측정용 시험체를 제작하였다. 이후 모르타르 시편의 수분증발 방지를 위해 하루동안 비닐랩을 씌워두고 기온 $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 상대습도 50%인 실험실에 보관하였다. 다음날 모르타르 시험체의 몰드를 제거한 후, 시험체를 포화 수산화칼슘 수용액에 남은 27일 동안 침지시켜 양생을 진행하였다. 포화 수산화칼슘 수용액의 온도는 양생기간동안 $23 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 로 일정하게 유지시켰다. 각 큐브시편의 압축강도테스트는 ASTM C 109 Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars.(Using 2-in. or [50mm] Cube Specimens)을 따라 진행하였다.

3.5. 염소 이온 침투 저항성

Ca-Al LDH의 혼입에 따른 염소이온 고정화 효과가 실제 콘크리트 내부에서의 염소 이온의 확산에 미치는 영향을 확인하기 위하여, Ca-Al LDH를 시멘트 대체재로서 콘크리트에 혼입시키고, 제작된 콘크리트 시험체의 염소이온 침투저항성을 비교 평가하였다. 현재까지 해당 물성을 평가할 수 있는 모든 표준 시험 방법은 콘크리트 시험체 기준으로 만들어져 있어, 몰탈 시험체를 제작하지 않고 염화물 이온 침투저항성 측정을 위해 소량의 콘크리트 시험체를 추가 제작하였다. 표 3.1 에 콘크리트의 배합비를 정리하였다.

100mm x 200mm 원통형 시편을 제조하여 염소이온침투를 측정하기 전까지 28일의 재령 동안 $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 의 포화수산화칼슘 수용액에 침지시켜 양생을 진행하였다. 염소이온 침투저항성 시험은 ASTM C 1202 "Standard Test Method for Electrical Indication of Concret's Ability to Resist Chloride Ion Penetration" 및 Nordest NT-BUILD 492" Chloride migration

coefficient from non-steady-state migration experiments”의 두가지 방식을 활용하여, 염소이온 침투 저항성을 교차 검증하였다.

표 3.1 콘크리트 배합표

분류	W/B (%)	S/A (%)	중량(kg/m ³)				
			물	시멘트	LDH	잔골재	굵은골재
Base Concrete	40	40	200.00	500.00	-	659.23	1,00.38
10% LDH	40	40	200.00	450.00	50.00	647.61	982.75

3.5.1. 통과전하량

본 실험은 시멘트의 10%를 Ca-Al LDH로 대체한 콘크리트 및 일반 콘크리트의 두 종류에 대해 시험을 진행하였다. 통과전하량을 측정하는 ASTM C 1202 테스트는 Giatec Scientific 의 PermaTM을 이용하였다. 28일 재령의 100mm x 200mm 원통형 콘크리트 시편은 쇠파스로 절단하여, 100(직경)mm x 50(두께)mm의 시험체를 제작하였다. 이를 염소이온 침투저항성 측정용 cell에 고정시킨 후, 측정에 사용하는 용액이 새지 않도록 윤활유를 발라 밀착시켰다. 3% NaCl 용액은 음극전지에, 그리고 0.3 NaOH 용액은 양극전지에 각각 위치시켰으며, 이 후 6시간의 측정시간동안 전압차를 60V로 유지한 후, 통과한 전류의 양을 이용하여, 총 통과전하량을 계산하였다. 그림 3.3에는 ASTM C 1202 테스트에 활용된 측정용 cell의 이미지를 나타내었다.

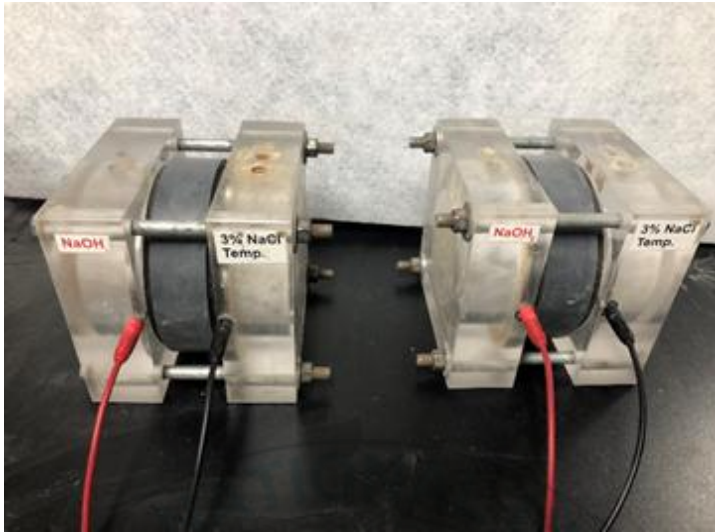


그림 3.3 ASTM C 1202 방법으로 콘크리트 내 전하측정

3.5.2. 염소 이온 확산성

NT-BUILD 492 테스트는 NT-BUILD 테스트절차를 위해 특별히 제작된 측정용 cell 및 'Proove It' (Germann Instrument) 장치를 이용하여 진행하였다. 그림 3.4에서는 NT-BUILD 492에 활용된 측정용 cell의 이미지를 나타내었다. 본 실험은 ASTM C 1202의 통과전하량 시험에 사용된 것과 동일한 크기의 시험체를 사용하였다. 시험체는 플라스틱 관속에 위치시킨 후, 용액이 새지 않도록 밀봉하였다. 양극 전지역할을 하게 되는 플라스틱 관의 윗부분에는 0.3 NaOH 용액 300ml를 위치시켰고, 시편 아래 부분은 10% NaCl 용액 12L (음극)에 담귀 두었다. 이때 30V 전압을 전지에 가했고, 초기전류를 측정하였다. 시험에 활용된 전압은 초기전류 30V에 근거한 권장수치(NT-BUILD 492에 명시됨)에 따라 조정되었다. 테스트는 24시간동안 실시되었다. 시험을 끝낸 후, 염소이온이 얼마나 깊게 침투했는지 측정하기 위해, 시편을 두 조각으로 쪼갠 후, 갈라진 시편 표면에는 0.1M AgNO_3 를 뿌

려 침투깊이를 확인하였다. 이는 콘크리트 내부의 자유염소이온과 질산은 사이의 화학반응으로 염화은(AgCl)이 침전되면 콘크리트의 표면이 은색으로 변하는 메커니즘을 이용한 것이다.

이후 염소이온의 침투깊이 및 식 (3.1)에 언급된 시험시의 상세 조건들을 입력하면, 콘크리트 시편의 염소이온 확산계수를 도출할 수 있다.

$$D_{nssm} = \frac{0.0239(273 + T)L}{(U - 2)t} [x_d - 0.0238 \sqrt{\frac{(273 + T)Lx_d}{U - 2}}] \quad \text{식 (3.1)}$$

D_{nssm} = non-steady 상태에서의 염소이온 확산계수 ($\times 10^{-12} m^2/s$)

U = 적용전압(V)의 절대값

T = 분해물질용액의 초기온도와 마지막온도($^{\circ}C$)의 평균값

L = 시편의 두께(mm)

x_d = 침투깊이(mm)의 평균값

t = 테스트 시간(hr)



그림 3.4 NT-BUILD 492 테스트 setup

IV. 실험 결과 및 고찰

4.1. 염소이온고정화

그림 4.1은 침전방식으로 생성된 Ca-Al LDH의 XRD패턴이다. 그림 4.1에서 알 수 있듯이, XRD 패턴은 Ca-Al LDH의 층구조 내부에 수산화이온(OH^-)를 포함한다는 것을 명확히 보여준다. 이는 Ca-Al LDH의 합성은 침전방식으로 성공하였음을 의미한다. 하지만 합성된 Ca-Al LDH의 순도는 세척과정 중의 중화정도, 그리고 침전 중에 사용된 NaOH의 양에 의해 달라질 수 있다. 따라서 미세한 조건 변화에 따라, 다소 다른 형태의 결정패턴을 가지는 Ca-Al LDH를 얻을 수도 있다.

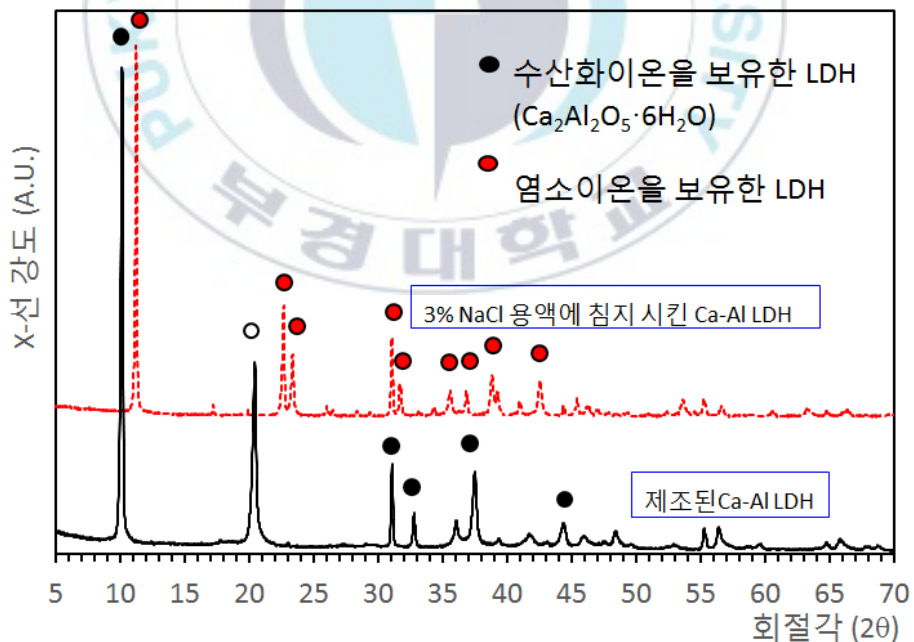


그림 4.1. 3% NaCl 용액 침지 전 후의 Ca-Al LDH의 XRD패턴 변화

또한 그림 4.1에는 3% NaCl용액 침지 이후의 Ca-Al LDH의 XRD 패턴 변화를 확인할 수 있다. 3% NaCl 용액에 침지시키기 전에는 Ca-Al LDH의 층상구조 사이에 수산화 이온이 존재하고 있었는데, 3% NaCl용액에 침지시킨 이후에는 XRD패턴의 피크가 이동하였으며, 이는 상전으로 인하여 수산화이온을 함유한 Ca-Al LDH에서 염소이온을 함유한 Ca-Al LDH (Friedel's Salt)로 변화하였음을 나타낸다. 이는 생성된 Ca-Al LDH를 NaCl 용액에 침지시키면, 음이온 교환에 의해 염소이온이 고정화될 수 있음을 의미하므로, Ca-Al LDH에 의한 염소이온 고정화에 대한 하나의 명백한 증거로 볼 수 있다.

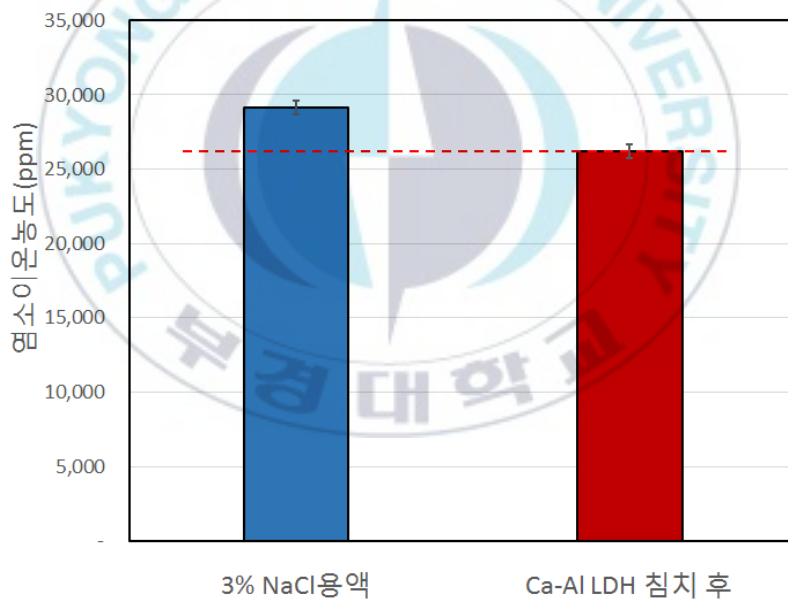


그림 4.2 3% NaCl 용액 침지 전 후의 염소이온농도 변화

그림 4.2에서는 이온 크로마토그래피를 이용한 Ca-Al LDH의 침지 전후 염소이온 농도 변화를 나타내었다. 3% NaCl용액의 염소이온 농도는 29,172.8ppm로 나타났고, 일주일간의 Ca-Al LDH의 침지 이후 농도는

26,204.4ppm으로 감소하였다. Ca-Al LDH의 침지로 인한 염소이온의 농도 감소는 염소이온고정화 효과의 또 다른 증거로 볼 수 있다. 이 두 가지의 증거를 종합적으로 고려한다면, 본 실험에서 제조된 Ca-Al LDH는 명확한 염소이온고정화효과를 가지는 것을 알 수 있다.

4.2. 압축강도

그림 4.3은 Ca-Al LDH를 혼입한 시멘트 모르타르의 28일 압축강도를 나타낸 것이다. Ca-Al LDH를 혼입하지 않은 시멘트 모르타르의 28일 압축강도는 24.1 MPa로 나타났고, 포틀랜드 시멘트의 10%를 Ca-Al LDH로 치환한 시멘트 모르타르의 28일 압축강도는 23.6 MPa로 Ca-Al LDH의 치환이 압축강도를 다소 감소시키는 것으로 나타났다.

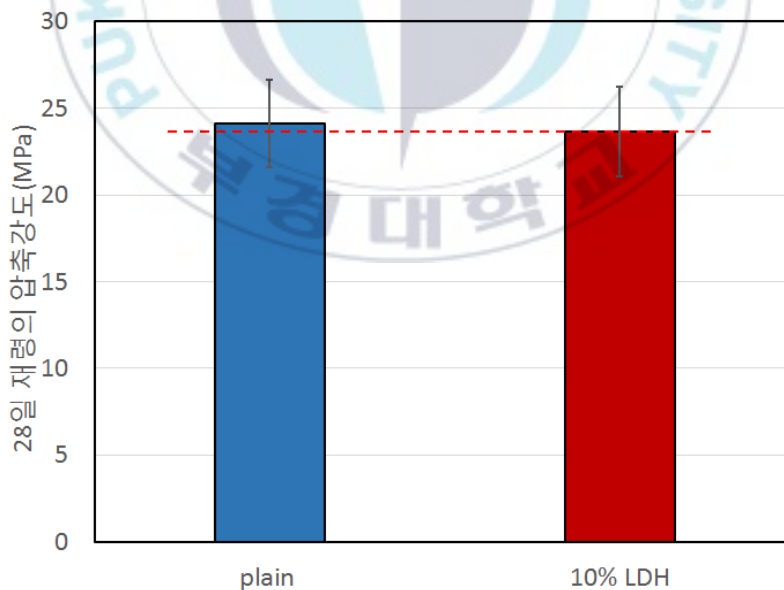


그림 4.3 Ca-Al LDH를 치환한 모르타르의 28일 재령 압축강도

그러나 그림 4.3에 나타난 압축강도의 표준편차 정도 및 각각의 압축강도의 차이가 매우 적다는 점을 종합적으로 고려하면, Ca-Al LDH의 10% 치환은 모르타르의 28일 압축강도에 지대한 영향을 미치지 않는다고 볼 수 있다.

4.3. 염소이온 침투저항성

그림 4.4에서는 Ca-Al LDH를 혼입한 콘크리트 시험체를 사용하여 ASTM C 1202 테스트 과정으로 측정한 통과전하량을 나타내었다. 그림 4.4에서 볼 수 있듯이, Ca-Al LDH가 없을 때의 콘크리트에 흐른 통과전하량 값은 5,813 coulomb, Ca-Al LDH가 10% 치환된 콘크리트에 흐른 통과전하량은 4,558 coulomb로 Ca-Al LDH의 혼입이 통과전하량을 감소시켰음을 알 수 있었다.

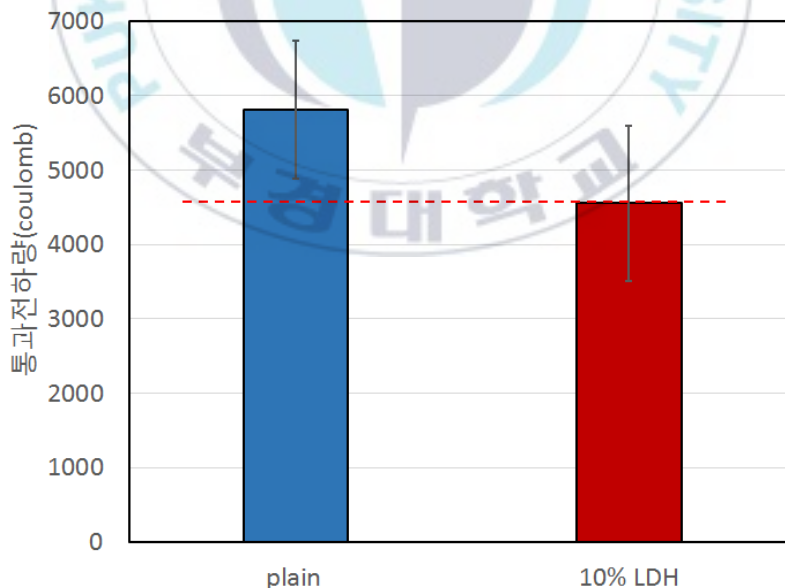


그림 4.4 Ca-Al LDH 콘크리트 내 염소이온 침투

그림 4.5에서는 Ca-Al LDH가 치환된 콘크리트의 염소이온 확산계수를 나타내었다. Ca-Al LDH가 없는 콘크리트는 염소이온 확산계수가 $29.4 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{sec}$ 로 나타났으며, Ca-Al LDH가 10% 치환된 콘크리트는 $24.6 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{sec}$ 로 나타나 Ca-Al LDH의 혼입이 염소이온 확산계수를 다소 감소시키는 것으로 나타났다.

이 두 결과를 비교해 볼 때, 종합적으로 Ca-Al LDH의 혼입에 의한 염소이온 침투저항성의 감소 폭은 크진 않지만, 데이터의 표준편차를 고려해볼 때 유의미한 수준으로 염소이온침투를 감소시켰음을 알 수 있었다.

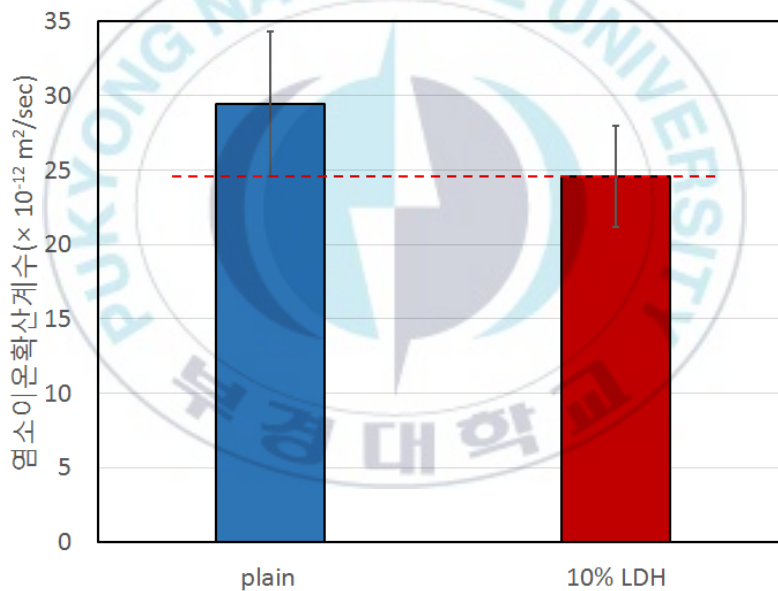


그림 4.5 Ca-Al LDH 콘크리트 내 염소 이온 확산성

V. 결 론

본 연구에서는 콘크리트 내에서 염소이온의 고정화를 시키기 위하여 Ca-Al LDH를 제작하여 이의 염소이온 고정화 효과를 직접적으로 확인한 후, 포틀랜드 시멘트와 일정량 치환하여 모르타르 및 콘크리트 시험체를 제작하여 28일 재령 압축강도와 염소이온 침투저항성을 비교 분석하였다. 본 연구에서 도출된 결과는 다음과 같다.

- 1) Ca-Al LDH를 3%의 NaCl용액에 침지시키면, Cl^- 이온의 고정화에 따른 상전이가 발생하며, 용액내부의 Cl^- 이온의 양 또한 감소하는 것을 확인하였다. 이는 본래의 Ca-Al LDH구조 사이에 있는 수산화이온이 염소이온에 의하여 성공적으로 치환되어, Ca-Al LDH의 층상구조 내부에 고정화된 것을 의미한다.
- 2) Ca-Al LDH를 10% 치환하는 경우, 28일 재령 모르타르의 압축강도에 플레인 모르타르 (24.1MPa)와 LDH가 혼입된 모르타르 (23.6MPa)는 0.5 MPa 정도의 차이만 보여, 10% 수준의 치환은 28일 재령 압축강도에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.
- 3) Ca-Al LDH를 10% 치환하는 경우 콘크리트의 통과전하량 및 염소이온 확산계수를 감소시켜 Ca-Al LDH를 혼입이 염소이온에 대한 침투저항성을 향상시킴을 확인하였다. 이는 Ca-Al LDH에 의한 염소이온 고정화효과에 의한 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. 강미라, 공침법을 이용한 층상이중수산화물의 합성과 특성평가, 경남대학교, 박사학위논문, pp.1, 2005
2. 경은진, 철근콘크리트 구조물용 다기능 멀티센서의 부식 모니터링에 관한 연구, 한국해양대학교, 석사학위논문 pp.11, 2012
3. 김광덕, 층상이중수산화물의 이온교환에 의한 염소이온 제거 특성, 경북대학교, 박사학위논문, pp.39-45, 2015
4. 김호진, 철근콘크리트 구조물의 미시적 철근부식 모델과 부식균열의 발생 예측, 연세대학교, 석사학위논문, pp.20-22, 2002
5. 박장현, EIS를 이용한 염화물 및 방청제가 첨가된 콘크리트 내부 철근의 부식거동평가에 관한 실험적 연구, 한양대학교, 석사학위논문, pp.8, 2017
6. 박정안, 이창구, 강진규, 김성배. 층상이중수산화물에 의한 인공지하수내의 박테리아 파괴 T7 제거, 대한환경공학회지, 33(6), pp.426-431, 2011
7. 소형석. 철근콘크리트구조물에서 철근의 부식을 측정하기 위한 직류 전기저항법의 이용에 관한 실험적 연구, 대한건축학회 논문집-구조계, 24(6), pp.93-100, 2008
8. 유영란, 장현영, 김영식, 대한금속재료학회지, Vol. 44, No. 4, pp. 261, 2006
9. 윤강훈, 철근 부식촉진 실험에 의한 방청기법평가, 중앙대학교, 석사학위논문, pp. 22, 2000
10. 이승엽, 수용액내에서 $Mg/Al-NO_3$ 및 $Ca/Al-NO_3$ 층상이중수산화물(LDHs)의 염소이온 고정화 특성에 관한 실험적 연구, 한양대학교, 석사학위논문, 2016
11. 정진아, 철근콘크리트 구조물의 부식 및 방식 모니터링에 관한 연구, 부산대학교, 박사학위논문, pp.12, 2013

12. Andrade, C., Keddah, M., Nóvoa, X. R., Pérez, M. C., Rangel, C. M., & Takenouti, H.. Electrochemical behaviour of steel rebars in concrete: influence of environmental factors and cement chemistry. *Electrochimica Acta*, 46(24-25), pp.3905-3912, 2000
13. Asbridge, A. H., Chadborn, G. A., & Page, C. L. Effects of metakaolin and the interfacial transition zone on the diffusion of chloride ions through cement mortars. *Cement and Concrete Research*, 31(11), pp.1567-1572, 2001
14. Chindaprasirt, P., Rukzon, S., & Sirivivatnanon, V. Resistance to chloride penetration of blended Portland cement mortar containing palm oil fuel ash, rice husk ash and fly ash. *Construction and Building Materials*, 22(5), pp.932-938, 2008
15. Chung, C. W., Shon, C. S., & Kim, Y. S. Chloride ion diffusivity of fly ash and silica fume concretes exposed to freeze - thaw cycles. *Construction and Building Materials*, 24(9), pp.1739-1745, 2010
16. Kalinichev, A. G., & Kirkpatrick, R. J. Molecular dynamics modeling of chloride binding to the surfaces of calcium hydroxide, hydrated calcium aluminate, and calcium silicate phases. *Chemistry of Materials*, 14(8), pp.3539-3549, 2002
17. Kim, S. J. Morphology, Transparency, and Thermal Resistance of SAN Nanocomposites Containing Organically Modified Layered Double Hydroxides. *Polymer Korea*, 36(3), pp.287-294, 2012.
18. Kouloumbi, N., Batis, G., & Pantazopoulou, P. Efficiency of natural Greek pozzolan in chloride-induced corrosion of steel reinforcement. *Cement, Concrete and Aggregates*, 17(1), pp.18-25, 1995

19. Kuhlmann, H., Seward, P., Buhl, J. C., Beavers, K., Schenk, M., & Bull, C. U.S. Patent No. 6,656,382. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office, 2003
20. Lothenbach, B., & Winnefeld, F. Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 36(2), pp.209–226, 2006
21. Matschei, T., Lothenbach, B., & Glasser, F. P. The AFm phase in Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 37(2), pp.118–130, 2007
22. Montemor, M. F., Cunha, M. P., Ferreira, M. G., & Simoes, A. M. Corrosion behaviour of rebars in fly ash mortar exposed to carbon dioxide and chlorides. *Cement and concrete composites*, 24(1), pp.45–53, 2002
23. Ols, H. W., Torres-Dorante, L. O., Eckelt, R., & Kosslick, H. Comparison of different synthesis routes for Mg - Al layered double hydroxides (LDH): characterization of the structural phases and anion exchange properties. *Applied clay science*, 43(3–4), pp.459–464, 2009
24. Radha, A. V., Kamath, P. V., & Shivakumara, C. Mechanism of the anion exchange reactions of the layered double hydroxides (LDHs) of Ca and Mg with Al. *Solid State Sciences*, 7(10), pp.1180–1187, 2005
25. Rives, V. Layered double hydroxides: present and future. Nova Publishers. 2001
26. Sun, G. K., Young, J. F., & Kirkpatrick, R. J. The role of Al in C - S - H: NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples. *Cement and Concrete Research*, 36(1), pp.18–29, 2006
27. Taylor, H. F. *Cement chemistry*. Thomas Telford. 1997
28. Xu, Z. P., & Braterman, P. S. Synthesis, structure and morphology of organic layered double hydroxide (LDH) hybrids: Comparison between aliphatic anions and their oxygenated analogs. *Applied Clay Science*, 48(1–2), pp.235–242, 2010

29. Yazıcı, H. The effect of silica fume and high-volume Class C fly ash on mechanical properties, chloride penetration and freeze - thaw resistance of self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, 22(4), pp.456-462, 2008
30. Zhang, F., Zhao, L., Chen, H., Xu, S., Evans, D. G., & Duan, X. Corrosion resistance of superhydrophobic layered double hydroxide films on aluminum. *Angewandte Chemie*, 120(13), pp.2500-2503, 2008

