CMA 동결방지제의 제설 효능과 콘크리트에 미치는 영향

천인숙, 심미자*, 김상욱
서울시립대학교 화학공학과, *생명과학과

Effects of CMA on Snow Removal and Scaling of Concrete Surface

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

서론

도로의 제설에는 road heating등의 시설에 의한 것, 기계 제설에 의한 것, 약제(melting agents or deicing chemicals) 산포등의 각종 방법이 있으며 이중 제설제 산포의 방법이 가장 많이 쓰이고 있다. 일반적으로 제설제로는 염화칼슘($CaCl_2 \cdot 2H_2O$), 염화마그네슘($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), 염화나트륨(NaCl) 등의 염화물과 요소(urea)가 주로 사용되어 왔고 최근에 염화물에 의한 콘크리이트 구조물의 열화[1-2]와 금속 부식[3], 환경오염[4]등의 피해가 증가하고 있어 환경에 피해가 적은 초산화합물인 CMA(calcium magnesium acetate)와 KAC(potassium acetate)[5]에 대한 관심이 커지고 있다. 이에 본 연구에서는 환경적 영향을 고려하여 개발하고 있는 일련의 제설제에 관한 연구중 CMA의 제설 효능 및 효과를 용빙 메카니즘과 관련하여 고찰하였으며 CMA의 산포시의 콘크리트 피해 상태를 동결융해를 반복하면서 관찰하여 염화칼슘의 경우와 비교하였다.

실험

1. 제설효능

재료 염화칼슘($CaCl_2 \cdot 2H_2O$), 염화마그네슘($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), 염화나트륨(NaCl) 등의 염화물과 요소(NH_2CONH_2) 그리고 초산 화합물로는 CMA(calcium acetate와 magesium acetate를 3:7의 무게비로 혼합)와 KAC를 사용하였다.

방법 얼음 100g에 약제 10g을 산포한 후 시간에 따른 온도 변화를 관찰하였다. 시간에 따른 용빙량은 얼음(잘게 빻아서) 20g에 약제 5g을 산포한 후 약제가 녹은 용액의 양을 측정하였다. 두 경우 모두 외기의 온도를 1~ 2℃로 유지하였다.

2. 동결융해 실험

재료 초속경 시멘트로 Ssangyong 社 제품을 사용하였다. 골재는 조골재로 최대 크기 25㎜이하의 쇄석과 세골재로 하천사(18 mesh)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℃)에 따라 적량(시멘트 양의 0.5%) 첨가하였다.

공시체 제작 및 양생 ASTM C672에 따라 면적 72 in^2, 두께 3 in의 mold를 제작하였다. 초속경 시멘트의 경우 배합 기준에 따라 배합된 재료에 응결 조절제가 용해된 혼합수를 넣고 충분히 혼합하여 몰드에 주입한 후 3시간 후 탈형하여 압축강도 320 Kgf/cm^2을 나타내도록 콘크리트 공시체를 20℃에서 1일간 양생시켰다.

동결융해에 의한 손상저항 실험 시험편 상부에 CMA 농도 2, 4, 6, 8% 용액을 약 6㎜ 깊이로 채우고 영하 17℃에서 18시간 동결 시킨다음 23℃, 상대습도 45%에서 6시간 융해시켜 동결융해 1cycle로 하였다. 이와같이 동결융해 실험을 반복하고 매 5회마다 콘크리트 표면상태를 표면상태 판정기준에 따라 관찰하고 240

cycle 동안 실험하였다.

결과 및 토론

제설제에 의한 용빙 메카니즘[6]은 약제 산포 후의 온도의 변화(Fig. 1)로 부터 다음의 3단계로 이루어진다. 즉, 1단계는 제설제가 산포된 부분의 얼음 일부가 녹고 제설제의 최저 동결 온도와 같은 온도의 용액이 생긴다. 그리고 2단계에서는 주변의 공기나 도로의 아스팔트로 부터 그 온도차에 따른 열이동이 일어나며 이동해오는 열에 의해 제 1단계에서 잔류된 제설제와 주위의 얼음이 녹는다. 그리고 마지막 3단계에서 얼음이 없어지거나 제설제가 전부 용해되는 상태가 지속된다.

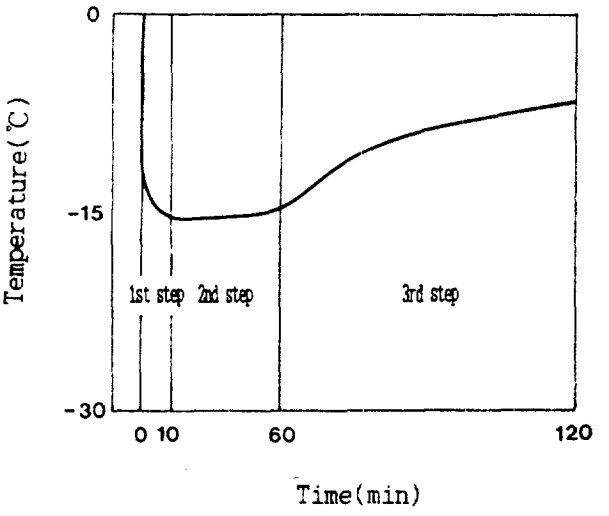

Fig.1 Variation of temperature in each step of melting mechanism.

Fig. 2는 염화물과 요소 초산 화합물인 CMA의 시간에 따른 온도 변화를 나타낸 것이다. 염화칼슘과 염화 마그네슘 그리고 KAC는 작용 1단계에 해당하는 10분 경과 사이에 빙온이 급격히 감소하였다가 상승하는 경향을 나타내고 있었다. 이는 최저 어는점이 낮아 온도 저하가 급격하게 이루어 졌다가 용해시에 매우 큰 발열 반응으로 온도가 상승하는 것으로 여겨진다. 요소와 염화 나트륨의 경우는 최저 온도의 유지 시간이 길고 CMA는 온도 저하가 크지 않았다.

Fig. 3은 제설제 산포 후 20분 경과까지의 초기 용빙량을 나타낸 것이다. 초기 효과의 경우 흡습성이 크고 최저 어는점이 낮은 염화칼슘과 염화마그네슘 그리고 KAC의 경우가 우세하였고 CMA의 경우는 물에 대한 용해도가 작아 초기 효과의 신속성은 작았으나 Fig.4에서 보는바와 같이 잔존효과로 인하여 후기성능을 기대할 수 있었다. 결과적으로 1 단계에서 제설제의 용빙성능에 영향을

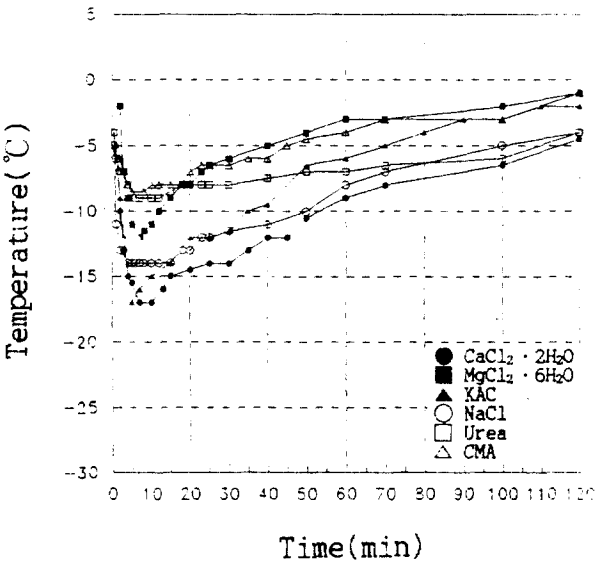

Fig.2 Variation of temperature after distribution of deicing chemicals.

주는 요인은 제설제가 녹으면서 제설제의 최저동결온도의 용액이 생기기 때문에 제설제의 최저 어는점, 제설제의 용해열, 제설제의 물에 대한 용해도, 최저 어는 점에서의 제설제 용액의 농도로 여겨진다. 또한, Fig. 3의 결과로부터 제설제의 최저 어는점이 낮고 용해열이 크고 물에 잘 녹을수록 융빙 효과가 큼을 확인 할 수 있었다.

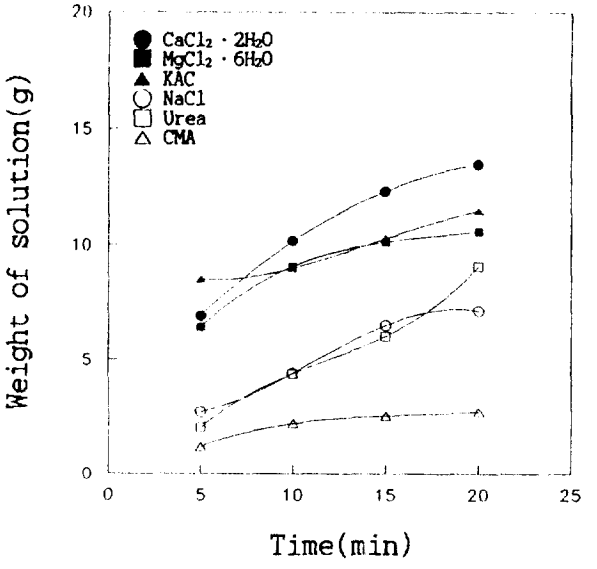

Fig.3 Initial melting capacities of deicing chemicals.

한편, CMA 산포에 의한 콘크리트의 피해상태를 알아보기 위하여 동결융해 실험을 반복하면서 염화칼슘의 경우와 비교 관찰한 결과를 Table 1에 나타내었다. 염화칼슘의 경우 열화진행이 빠르고 초기에 농도가 낮은 4%의 경우 피해가 가장 크게 나타났으며 후기에는 농도의 증가에 따라 피해의 정도가 크게 나타났다. CMA의 경우는 염화칼슘에 비하여 초기 열화 진행이 느리고 농도가 낮은 2%, 4%의 경우 피해가 작게 나타났으나 6%, 8%의 경우 후기(140cycle 이후)에 상당한 부서짐이 관찰되었다. 결과적으로 실제 산포의 경우 농도가 희석될 수 있기 때문에 CMA의 경우가 피해가 적음을 알 수 있었다. 염화칼슘의 경우는 염화칼슘이 용해되면서 시멘트 수화물 성분인 수산화칼슘과 반응하여 HCl을 생성하고 이것이 다시 수산화칼슘과 반응하여 염화칼슘을 생성한다[7]. 이때 용해성인 염화칼슘이 용출되고 SiO_2나 Al_2O_3등의 가용성 성분이 gel상으로 되어 침출되며 염화칼슘 자체의 흡습성으로 산포된 주위의 습윤상태가 지속되어 경화체 조직이 들뜨고 무른 상태로 열화가 진행되었다. 그러나 CMA의 경우는 흡습성과 용해성이 작아 고체상태로 CMA가 석출되며 석출된 CMA와 함께 pop out이 생기면서 그 부분이 크게 부풀어 오르고 경화체가 분상화되면서 부서지는 것이 관찰되었다. 또한, 빙상에 동결방지제를 산포하면 산포직후의 온도 저하에 의하여 온도의 불균형이 생기고 이것이 온도응력

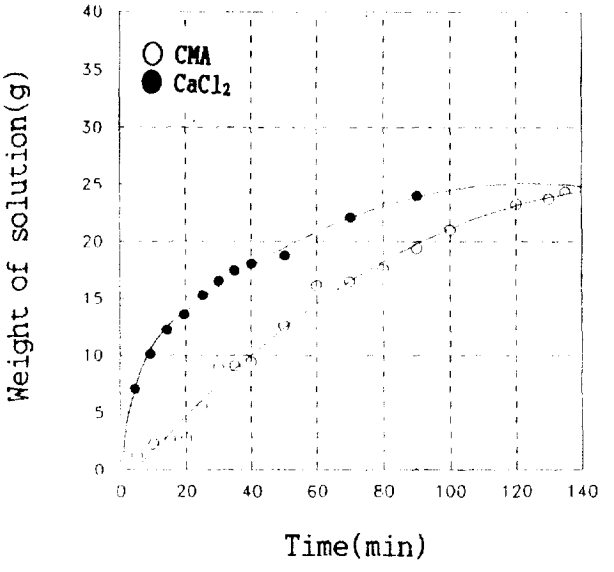

Fig.4 Melting capacities of CMA and $CaCl_2$.

발생의 원인으로 작용하여 콘크리트에 영향을 미치게 되는데 Fig. 3에서 보는바와 같이 염화물 제설제들은 빙온저하가 크고 CMA(-25℃)와 요소(-11℃)는 빙온의 저하가 작아 염화칼슘에 의한 피해가 크고 CMA의 경우가 작은 것을 동결융해 실험으로 확인할 수 있었다

Table 1. Freezing and Thawing Test of Deicing Chemicals.
(1. CMA, 2. $CaCl_2 \cdot 2H_2O$)

cycle / agents		20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220	240
1	2%	○	○	○	○	I	II	II	II	II	II	II	II
	4%	I	I	II	II	II	II	II	II	II	II	II	III
	6%	II	II	II	III	III	III	IV	IV	IV	IV	IV	IV
	8%	II	II	II	III	III	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV
2	2%	I	II	II	II	II	II	II	II	II	III	III	III
	4%	II	II	III	III	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV
	6%	I	II	II	II	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV
	8%	II	II	II	III	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV

(○) : 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)

결론

발열량과 용해도가 크고 최저 동결 온도가 낮은 염화칼슘, 염화마그네슘등의 염화물과 KAC의 융빙 성능이 우수하였으며 CMA의 경우 용해성과 흡습성이 적어 초기 성능은 좋지 않으나 잔존 효과를 기대할 수 있었고 사전산포에 효과적임을 알 수 있었다. 또한 동결융해시의 콘크리트에 미치는 영향은 CMA의 경우 산포시의 열충격에 의한 온도응력 발생과 흡습성이 작아 염화칼슘에 비하여 초기 열화가 느리게 진행되고 낮은 농도(2%, 4%)의 경우 피해가 작게 나타났다. 열화현상의 특징으로는 먼저 pop out이 나타나고 그 부분이 증가하면서 분상화하였다. 결과적으로 CMA는 초기 융빙성능은 낮으나 잔존효과로 인하여 후기 융빙효과를 기대할 수 있었고 온도응력이 작고 흡습성이 낮아 실제 산포의 경우 농도가 2%정도로 희석된다면 동결융해시에 콘크리트에 대한 피해를 염화칼슘의 경우에 비하여 줄일 수 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

1. M. Collepardi, J. Ame. Cer. Soc., 55, 534(1972)
2. G. J. Verbeck, Am. Soc. Test. Mater. Spec. tech, Publ., 205(1958)
3. 小林豊治, 鋼材の腐食と對策, コンリート工學, 1977
4. 北海道開發局 道路部 交通研究室, 開發土木研究所月報 , 488, 38(1994)
5. J. Bjerrum and N. J. Busch, CMA an Alternative Deicing Agent, Piarc Norway, 1990
6. S. Miyamoto, H. Takagi and H. Onuma, 開發土木延究月報, 487, 9(1993)
7. C. L. Page, Cem. Con. Res., 11, 359(1981)