

鹽溶液에 침지한 콘크리트의 劣化에 대한研究

문 한 영* ○ 김 기 형** 김 성 수***

ABSTRACT

In this paper, mortar and concrete specimens made with four cements were immersed in $MgCl_2$, $MgSO_4$ Solution and artificial Seawater which was corresponded with Seawater. The hydration products of immersed cement pastes were looked over by using SEM, EDS and X-ray diffraction method. The results show that the concrete made with domestic flyash cement and blast-furnace slag cement is superior to that of ordinary portland cement in resistance to chloride and sulphate solution. Especially, it is found that the attack of Cl^- ion on the concrete plays an important role of the deterioration of concrete.

1. 서 론

海洋環境下에서 콘크리트 구조물을 축조할 경우, 海水속의 Cl^- 이온과 SO_4^{2-} 이온등이 콘크리트를 侵蝕, 劣化시키는 주요 요인이 된다고 한다. 그러므로 海水에 대한 콘크리트 구조물의 저항성을 개선시키기 위한 목적으로 보통포틀랜드 시멘트에 耐海水性이 우수함을 인정받고 있는 플라이애쉬, 고로슬래그를 혼합한 혼합시멘트를 대체 사용하는 방안이 많이 응용되고 있다. 1-5)

본 연구에서는 국내화력발전소에서 석탄을 연료로 사용하여 발생하는 플라이애쉬와 포항 종합제철에서 선철을 제련하고 폐기되는 산업 부산물인 고로슬래그를 보통포틀랜드시멘트에 각각 혼합한 플라이애쉬 혼합시멘트 2종류와 고로슬래그시멘트 및 보통포틀랜드시멘트를 사용하여 제조한 시멘트풀, 모르타 및 콘크리트 공시체를 人工海水, $MgCl_2$, 및 $MgSO_4$ 3종류의 鹽溶液에 재령 91일간 침지한 시멘트풀의 劣化의 상태를 SEM사진으로 관찰하고 EDS로 원

소를 분석하였으며, 수화생성물의 변화를 X선 회절분석하였다. 한편, 모르타 및 콘크리트 공시체를 재령별로 강도 및 중량변화를 측정하여 鹽溶液에 의한 侵蝕, 劣化의 정도를 고찰하였다.

2. 실험개요

2-1. 사용재료

(1) 결합재 및 골재 : 보통포틀랜드시멘트, 고로슬래그시멘트 및 플라이애쉬의 화학성분 및 물리적 성질은 표-1과 같다.

표-1. 시멘트 및 플라이애쉬의 화학성분 및 물리적 성질

항목 종류	화 학 성 분 (%)							비중 (cm^3/g)	
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	$1g \cdot loss$		
보통 시멘트	21.80	5.84	3.56	60.62	3.54	2.58	0.95	3.15	3,422
고로슬래그 시멘트	27.98	7.22	4.80	52.72	4.64	1.59	0.35	2.96	3,806
플라 이 쉬	56.40	26.60	5.50	0.02	0.30	-	6.25	2.14	4,092

* 한양대학교 토목공학과 교수

** 한양대학교 대학원 석사과정수료

*** 한양대학교 대학원 석사과정

잔골재와 굵은골재의 비중은 각각 2.62 및 2.68 인 한강산을 사용하였다.

(2) 시험용시약 : 실험에 사용한 $MgCl_2$ 및 $MgSO_4$ 의 용액농도는 각각 10 %이고, 人工海水는 ASTM D1141에 의해 표-2의 2배 농도로 제조하여 사용하였으며, 각각 용액의 온도를 상온으로 유지시켰다.

표-2. 人工海水의 組成

NaCl	24.53(g/l)
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	5.20 "
Na_2SO_4	4.09 "
$CaCl_2$	1.16 "
KCl	0.695 "

2-2. 실험방법 및 콘크리트배합

(1) 압축강도 및 중량시험 : 모르타 및 콘크리트 공시체를 7일간 수중에서 양생시킨 후 3종류의 용액에 침지시켜 재령 28일, 60일 및 91일에 압축강도와 중량을 측정하였다.

(2) 走査型電子顯微鏡 (SEM) 및 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) 分析 : 시험용액에 침지시킨 각시료를 SEM에 의해 3000 배로 확대하여 사진을 찍었으며 EDS로 원소분석을 실시하였다.

(3) X선회절분석 : 시험용액에 침지시킨 각각의 시멘트풀 시료를 粉末法에 의하여 X선 회절분석을 하였다.

(4) 콘크리트 배합 : 콘크리트의 물결합재비 50%, 슬럼프 7 ± 1 cm, 결합재량을 350kg로 정하였다. 단, 플라이애쉬는 보통포틀랜드 시멘트에 20 및 30%로 혼합하였다.

3. 실험결과에 대한 고찰

3-1. 10% $MgCl_2$ 용액에 침지한 콘크리트의 劣化에 대한 考察

콘크리트를 염화물에 침지하였을때 재령에 따른 Cl^- 이온의 침투 정도에 따라 劣化의 정도가 다르다고 한다. 6) 콘크리트 구조물이 염

화물에 의해 영향을 받을때 강도 및 중량에 어떠한 변화가 있는지 알아보기 위해 시멘트와 혼화재의 양이 각각 다른 4종류의 콘크리트를 제조하여 재령 91일까지 10% $MgCl_2$ 용액에 침지시켜 압축강도를 측정한 것이 그림-1. 이다. 이 그림은 수중 침지한 콘크리트의 압축강도를 100으로 취한 것으로서 재령이 증가할수록 압축강도비가 감소되고 있음을 알 수 있으며, 보통포틀랜드 시멘트를 사용한 콘크리트가 가장 많이 감소되었으며, 고로슬래그와 플라이애쉬를 섞은 혼합시멘트 콘크리트의 강도 감소가 상대적으로 적음을 알 수 있다.

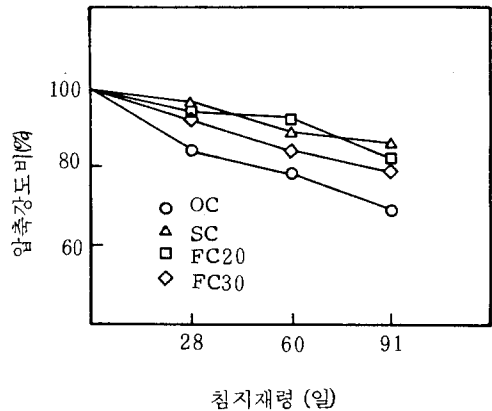


그림-1. 10% $MgCl_2$ 용액에 침지한 콘크리트의 압축강도비와 재령과의 관계

이번에는 10% $MgCl_2$ 용액에 침지한 모르타 및 콘크리트의 중량을 측정하여 압축강도비와 중량비와의 관계로 나타낸 것이 그림-2이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 모르타와 콘크리트 다같이 재령이 증가할수록 중량은 증가되고 있으나, 반면 압축강도비는 감소되는 현상을 나타내고 있으며 그 경향은 보통포틀랜드 시멘트를 사용한 경우가 가장 심하게 나타남을 알 수 있다. 이러한 현상은 용액중의 Cl^- 이온이 콘크리트 내부로 침투함에 따라 용액중에 남아있

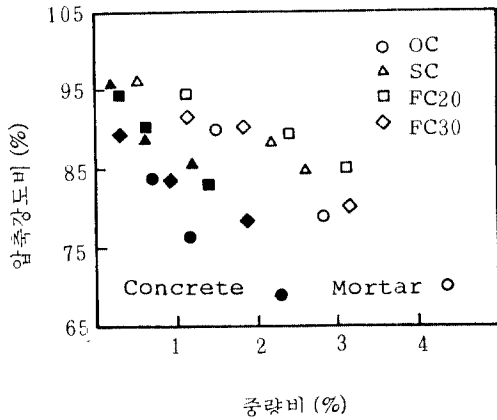


그림-2. 10% MgCl₂ 용액에 침지한 보드터 및 콘크리트의 압축강도비와 중량비와의 관계

는 Mg²⁺ 이온이 시멘트 수화물인 Ca(OH)₂와 반응하여 생성된 Mg(OH)₂가 콘크리트 표면에 백색의 固體結晶으로 존재함으로써 중량의 증가현상을 나타내었다고 생각되며 콘크리트 내부로 침투한 Cl⁻ 이온은 시멘트 수화물과 반응하여 가용성의 CaCl₂가 되어 용출됨으로서 콘크리트 内部가 多孔化되어 강도를 감소시키는 요인이 되었다고 생각된다.

콘크리트 내부에 Cl⁻ 이온이 침투 되었을때 콘크리트 내부의 상태를 알아보기 위하여 3 종류의 시멘트풀을 10% MgCl₂ 용액에 재령 60일간 침지시켜 SEM사진의 관찰 및 EDS 분석을 실시한 것이 그림-3이다.

그림-3. (a)의 보통포틀랜드 시멘트의 SEM 사진을 관찰해보면, (b)와 (c)의 혼합시멘트 보다 수화생성물이 많이 분해되었음을 알수 있으며, 이들 사진을 EDS분석해 본 결과 보통포틀랜드 시멘트 풀의 경우, Cl 및 Mg 성분 이 비교적 많이 침투되었음을 알수 있었다. 다음은 이들 Cl⁻ 이온과 Mg²⁺ 이온이 콘크리트 내부의 시멘트 수화물과 반응하여 어떠한 물질을 만드는지를 알아보기 위하여 X선 회절분석을 실시한 것이 그림-4이다.

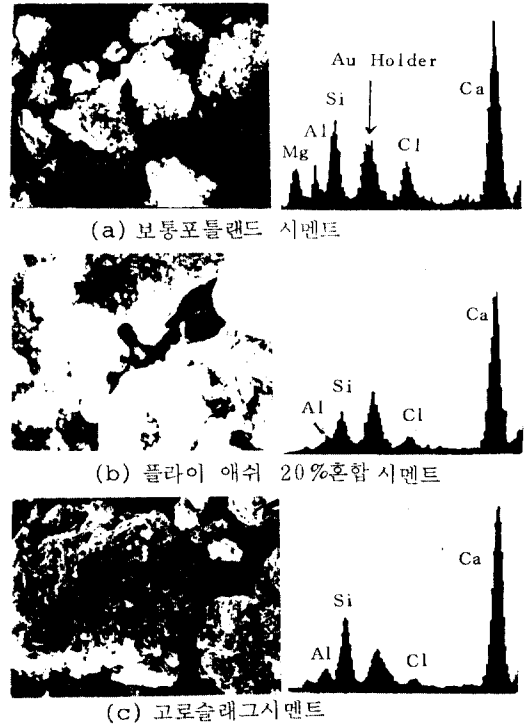


그림-3. SEM사진 및 EDS분석 결과

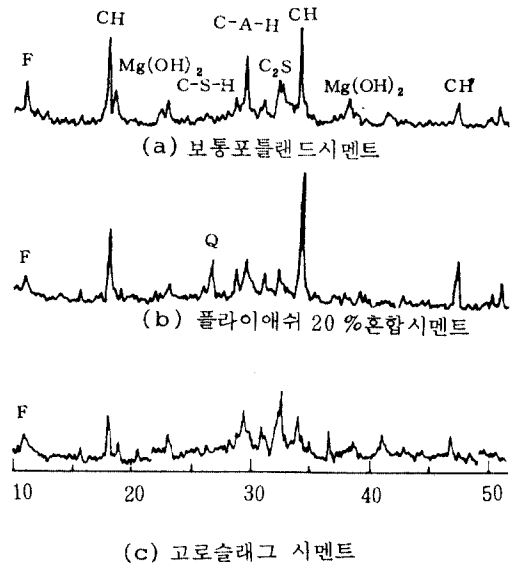


그림-4. X선 회절도

이 그림에서 시멘트 수화시 생성된 수산화칼슘(CH), 칼슘알루미네이트계 수화물(C-A-H), 및 칼슘실리케이트계 수화물(C-S-H) 및 미수화한 C_2S 의 피크가 나타나고 있으며, 플라이애쉬의 20% 혼합시멘트에서는 플라이애쉬의 성분인 석영(Q)이 나타났다. 또한 용액중의 Cl^- 이온과 Mg^{2+} 이온의 침투로 인하여 Friedel's염(F)과 $Mg(OH)_2$ 가 생성되었음을 알 수 있다.

이상의 실험결과로서 플라이애쉬 20% 혼합시멘트와 고로슬래그 시멘트가 鹽溶液에 대한 저항성이 보통포틀랜드 시멘트보다 얼마간 개선되었음을 알 수 있다.

3-2. 10% $MgSO_4$ 용액에 침지한 콘크리트의 劣化에 대한 考察.

황산염에 침지한 콘크리트의 강도 및 중량변화를 알아보기 위하여 4 종류의 콘크리트를 제조하여 10% $MgSO_4$ 용액에 재령 91 일 까지 침지한 후 재령별 압축강도비를 정리한 것이 그림-5이다.

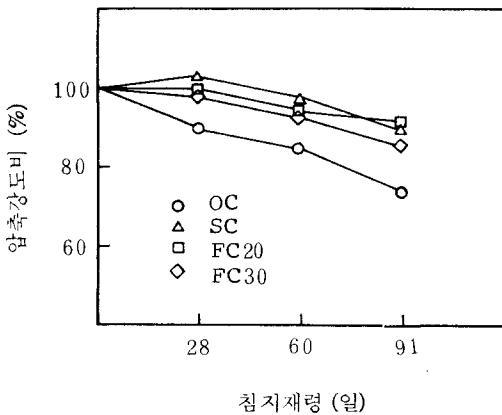
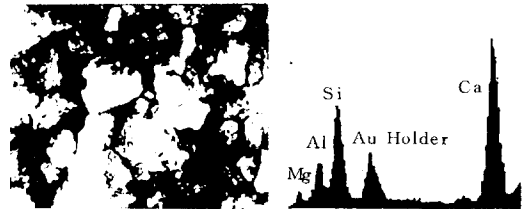


그림-5. 10% $MgSO_4$ 용액에 침지한 콘크리트의 압축강도비와 재령과의 관계

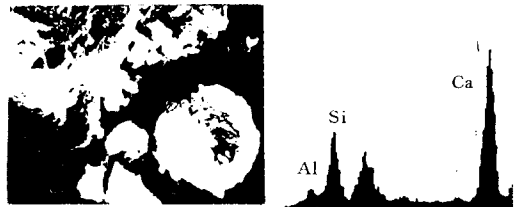
이 그림에서 고로슬래그 시멘트(SC)와 플라이애쉬 20 및 30% 혼합한 시멘트(FC20,

FC30)를 사용하여 제조한 콘크리트의 재령 28 일에서의 압축강도비는 약간 증가하였으나 재령이 경과할수록 감소하는 경향을 나타내는 반면, 보통포틀랜드 시멘트를 사용한 콘크리트는 초기재령에서부터 강도감소 현상을 나타내었다. 그래서 재령에 따른 콘크리트의 중량변화를 측정해 본 결과 보통포틀랜드 시멘트를 사용한 콘크리트는 재령 28 일까지는 약간 증가하였으나 재령의 증가에 따른 변화는 거의 없었다. 또한 혼합 시멘트 콘크리트의 중량변화도 거의 없음을 알 수 있었다.

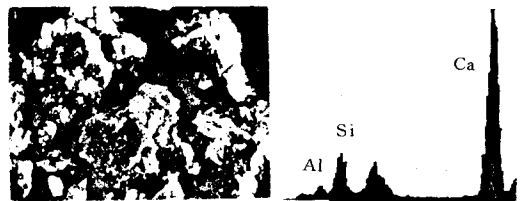
그림-6에서 10% $MgSO_4$ 용액에 60일간 침지한 3 종류의 시멘트 풀을 SEM으로 찍은 사진을 관찰해 보았으나 별다른 반응생성물을 발견할 수 없었으며 EDS로 원소분석을 한 결과도 SEM에서와 같이 황산마그네슘 용액의 침투물질은 나타나지 않았다. 또한 X선 회절 분석을 한 결과 약간의 $Mg(OH)_2$ 는 나타났으나 재령 60 일 정도의 짧은 침지기간으로



(a) 보통포틀랜드시멘트



(b) 플라이애쉬 20% 혼합시멘트



(c) 고로슬래그 시멘트

그림-6. SEM사진 및 EDS분석 결과

는 반응생성물은 찾기 어려웠으며, 적어도 1년 이상을 침지하게 되면 침투된 SO_4^{2-} 이온과 수화생성물 $Ca(OH)_2$ 와의 반응으로 생성된 석고 ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) 와 칼슘알루미늄에이트계 수화물과 반응하여 팽창성 물질인 Ettringite ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$) 가 생성되어 콘크리트가 劣化한다고 한다. 7)

3-3. 人工海水에 침지한 콘크리트의 劣化에 대한 考察

海水에 의한 化學的 侵蝕作用은 Cl^- 이온 및 SO_4^{2-} 이온의 농도에 따라 다를 뿐만 아니라 각종 염류들의 공존비율에 따라서도 달라진다고 한다. 8)

본 연구에서는 2 배농도의 人工海水에서 4 종류의 콘크리트를 재령 91 일간 침지한 후 압축강도를 측정하여 정리한 것이 그림-7이다.

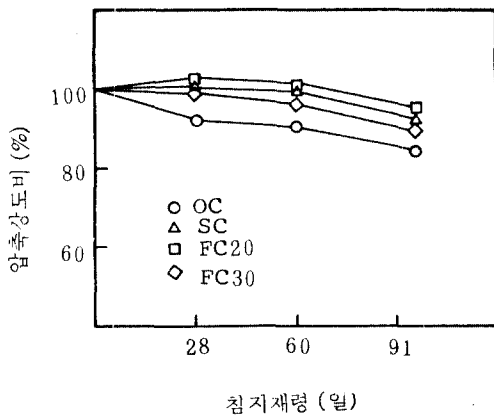


그림-7. 人工海水에 침지한 콘크리트의 압축강도비와 재령과의 관계

이 그림에서 고로슬래그 시멘트와 플라이애쉬를 혼합한 시멘트를 사용한 콘크리트의 경우 재령 60 일까지는 압축강도비의 변화가 거의 없었으며, 재령 91 일에서 얼마간 감소됨을 알 수 있었다. 한편 플라이애쉬 20% 혼합시멘트 콘크리트의 강도 감소가 가장 작게 나타났으며 보통포틀랜드 시멘트를 사용한 콘크리트의 경우에는 재령초기부터 강도의 감소현상을 나타내었다. 그래서 콘크리트의 중량을

측정해 본 결과 황산마그네슘에 침지한 경우와 마찬가지로 중량의 변화는 거의 없었다. 다음은 海水中の 각종 이온들이 콘크리트 내부로 침투되어 어떠한 형태를 이루는지를 알아보기 위해 SEM사진 관찰 및 EDS로서 분석한 결과가 그림-8이다.

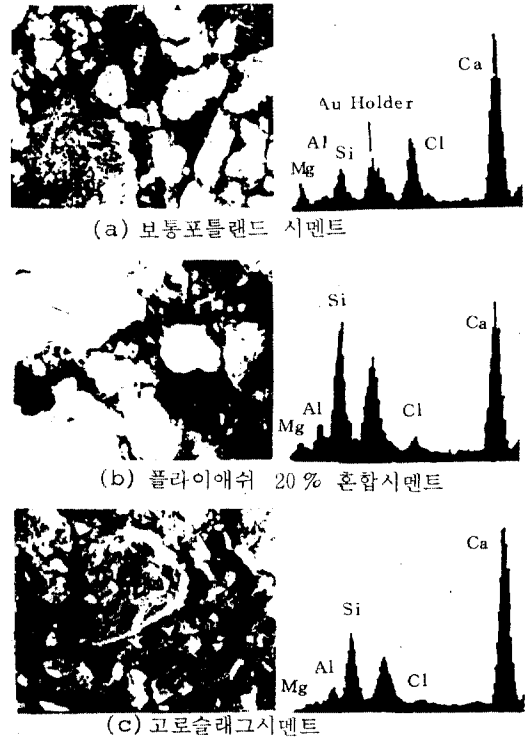


그림-8. SEM사진 및 EDS분석 결과

이 그림에서 SEM사진에 의하면 전반적으로 水和生成物의 内部가 多孔化되었음을 알 수 있으며, 그 정도는 보통포틀랜드 시멘트가 가장 크게 나타났다. 한편 EDS분석결과 Ca, Si 및 Al 성분이 주성분으로 나타났으며 그림(a) 보통포틀랜드 시멘트풀의 수화생성물속의 Cl, Mg 성분은 人工海水에 의해 침투되었다고 생각된다.

그림-8의 (b), (c)에서는 Cl 성분만 조금 나타났다. 다른 성분은 발견되지 않았다.

이번에는 인공해수에 침지한 시멘트풀의 수화생성물을 알아보기 위하여 X선 회절 분석한 것이 그림-9이다.

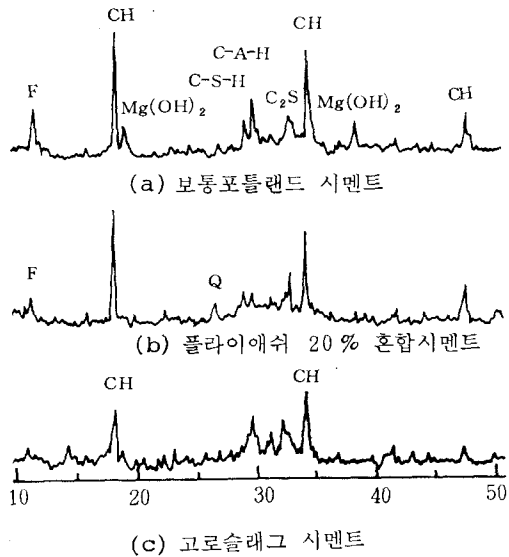


그림-9. X선 회절도

이 그림에서 수화생성물은 주로 수산화칼슘과 칼슘 실리케이트계 수화물임을 알 수 있었으며 人工海水中の Cl^- 이온의 침투로 인하여 Friedel's염과 Mg^{2+} 이온의 반응물인 $Mg(OH)_2$ 가 생성되었음을 확인할 수 있었으나 SO_4^{2-} 이온이나 다른 이온들에 의한 반응생성물은 발견되지 않았다. 그래서 3종류의 X선 회절분석 결과를 비교해 보면 그림-9(a)의 보통포틀랜드 시멘트의 경우 Friedel's염과 $Mg(OH)_2$ 의 피크 강도가 뚜렷하게 나타나고 있는 반면 (b), (c)의 혼합시멘트의 경우가 거의 나타나지 않고 있음을 알 수 있다.

이상에서 고찰한 바에 따르면 혼합시멘트가 海水에 대한 저항성이 보통포틀랜드 시멘트 보다 대체로 우수한 결과를 나타냄을 알 수 있었다.

4. 결론

(1) 염화마그네슘 용액에 침지한 콘크리트는 재령이 증가하는데 따라 압축강도가 감소되는 반면 중량은 얼마간 증가하였으며 혼합시멘트를 사용한 콘크리트가 보통포틀랜드 시멘트를 사용한 콘크리트보다 강도의 감소가 적었다. 한편 시멘트풀의 수화생성물을 EDS

및 X선회절분석해 본 결과 보통포틀랜드 시멘트에 Cl^- 이온이 많이 침투되었음을 알 수 있었으며 Cl^- 이온의 침투 정도가 콘크리트를 침식시키는 중요한 요인임을 알 수 있었다.

(2) 황산마그네슘 용액에 침지한 콘크리트의 압축강도 감소는 염화마그네슘용액에 침지한 콘크리트에 비해 적게 나타났으며, 중량변화는 거의 없었다. 그래서 수화생성물을 분석해 보았으나 재령 60 일에서는 SO_4^{2-} 이온의 침투물질이 발견되지 않았다. 이는 SO_4^{2-} 이온의 침투속도가 Cl^- 이온의 침투속도보다 빠르지 못한 탓으로 생각되며 황산마그네슘은 염화마그네슘보다 콘크리트의 침식에 영향을 적게 미친다고 생각된다.

(3) 인공해수에 침지한 콘크리트의 압축강도의 감소율은 플라이애쉬 20% 혼합시멘트가 가장 적은 반면 Cl^- 이온이 가장 많이 침투된 보통포틀랜드 시멘트의 압축강도 감소율이 제일 크게 나타났다. 이상의 결과를 종합해 볼때 플라이애쉬 혼합시멘트나 고로슬래그 시멘트와 같은 혼합시멘트가 보통포틀랜드 시멘트보다 海水에 대한 抵抗性이 우수함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. 小林和一, 外1名, “セメントの化學抵抗性に関する研究”, セメント技術年報30, 1979.
2. P.K. Mehta, “Effect of Flyash Composition on Sulphate Resistance of Cement”, ACI JOURNAL, NOV.-DEC., 1986.
3. 西林新藏, 外3名, “コンクリートの耐海水性に関する研究”, セメント技術年報34, 1980.
4. 文翰英, 徐政佑, 孫亨虎, “플라이애쉬를 혼합한 콘크리트의 耐藥品性에 관한 研究”, 大韓土木學會論文集 第8卷 第1號. 1988年3月.
5. 尾野幹也, 外3名, “セメント硬化體に與える海水の化學的侵食のメカニズム”, 1978.
6. 鈴川論一, 外2名, “各種セメントの鹽化物抵抗性に関する研究”, セメント・コンクリート, 1975.
7. 小林和一, 外2名, “各種セメントの耐硫酸鹽に関する研究”, セメント技術年報28, 1974.
8. 秋葉徳二, 外2名, “コンクリートの海水に與る侵食に関する研究”セメント技術年報34, 1980.