

포틀랜드시멘트계 경화체의 황산염저항성

Sulfate Resistance of Portland Cement Matrices

문 한 영*
Moon, Han Young

이 승 태**
Lee, Seung Tae

김 홍 삼**
Kim, Hong Sam

ABSTRACT

To consider sulfate resistance of cement pastes and mortars for 3 types of portland cements which have different C_3A contents and silicate ratio(C_3S/C_2S), they were immersed in 5% sodium sulfate solution for 400 days. SEM analysis and $Ca(OH)_2$ contents of cement pastes, and compressive strength and length change of cement mortars, were performed to investigate the effects of C_3A and $Ca(OH)_2$ contents.

According to the results of this study, low heat portland cement had a good sulfate resistance because of a small quantity of gypsum and ettringite due to less $Ca(OH)_2$ contents. However, ordinary portland cement had an adverse result. This was also confirmed by SEM analysis.

1. 서론

콘크리트 구조물이 황산염을 함유한 토양이나 해수에 접해 건설과정이 반복되는 환경하에 건설될 경우 황산염침식으로 인한 콘크리트 구조물의 성능저하 대책에 대하여 매우 오래 전부터 연구되어 오고 있으나 현재까지도 명확하게 그 메커니즘을 규명하지 못하고 있을 뿐 만 아니라 충분한 대책을 수립하지 못하고 있는 실정이다. 따라서, 황산염이 존재하는 환경에 콘크리트 구조물을 건설할 경우, 일반적으로 황산염 저항성을 향상시키기 위하여 시멘트 클링커의 조성광물 중 C_3A 량을 줄이거나 시멘트수화물인 $Ca(OH)_2$ 의 생성량을 저감시키는 방안이 제안되고 있다. 그러나, 황산염침식의 원인인 황산이온으로 인하여 시멘트 경화체내에서 성능저하를 일으키는 ettringite 및 gypsum의 생성량을 저감시키기 위해서는 C_3S 및 C_2S 와 같은 실리케이트의 수화반응으로 생성되는 $Ca(OH)_2$ 의 양을 감소시키는 것이 더욱 효과적이라고 하는 연구도 있다.⁽¹⁾

본 연구에서는 시멘트의 조성광물 중 C_3A 량 및 실리케이트비(C_3S/C_2S)가 상이한 3종류의 포틀랜드 시멘트 페이스트의 SEM 분석 및 $Ca(OH)_2$ 량을 측정하였으며, 또 모르터를 5% 황산나트륨용액에 400일 동안 침지시켜, 침지재령별 압축강도, 길이변화를 측정하여 결과에 대하여 고찰하였다.

2. 실험개요

2.1 사용재료

(1) 시멘트 : 국내에서 생산되는 보통포틀랜드시멘트(OPC로 약함), 저열포틀랜드시멘트(LHPC로 약

* 정회원, 한양대학교 공과대학 토목공학과 교수

** 정회원, 한양대학교 대학원 토목공학과 박사과정

함), 내황산염포틀랜드시멘트(SRPC로 약함)를 사용하였으며, 화학성분, 물리적 성질 및 조성광물은 각각 표 1 및 표 2와 같다.

표 1 시멘트의 화학성분 및 물리적 성질

Item Type	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	Ig. loss (%)	Specific gravity	Blaine (cm ² /g)
OPC	20.2	5.8	3.0	63.3	3.4	2.1	1.2	3.15	3,120
LHPC	25.4	4.0	3.6	61.5	2.6	1.3	1.2	3.16	3,580
SRPC	22.6	3.8	4.3	62.8	2.5	2.0	1.2	3.17	3,280

표 2 포틀랜드시멘트의 조성광물(%) 및 실리케이트비

Item Type	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Silicate ratio (C ₃ S/C ₂ S)
OPC	54.9	16.6	10.3	9.1	3.30
LHPC	21.1	57.1	4.5	10.9	0.37
SRPC	46.0	30.1	3.5	13.0	1.53

(2) 잔골재 : 주문진 향호리산 표준사(KS L 5100)를 사용하였다.

(3) 시험용액 : 5% 황산나트륨용액을 제조하여 사용하였다.

2.2 시험방법

(1) 시멘트 경화체의 미세구조분석 : 물-시멘트비 30%의 시멘트 페이스트 시험편을 400일간 5% 황산나트륨용액에 침지한 후 절단하여 주사형전지현미경(SEM)으로 5,000배 확대 촬영하여 반응생성물을 관찰하였다.

(2) Ca(OH)₂의 정량분석 : 일본시멘트협회 표준시험방법에 의하여 시멘트 페이스트 중의 Ca(OH)₂ 결합수량을 측정된 후 다음 식과 같이 Ca(OH)₂의 생성량을 계산하였다.

$$\text{Ca(OH)}_2 \text{의 량} = \text{Ca(OH)}_2 \text{의 결합수량(wt. \%)} \times \text{분자량비}(\text{Ca(OH)}_2/\text{H}_2\text{O})$$

(3) 모르타의 압축강도시험 : 모르타의 압축강도가 200 kgf/cm² 이상 발현될 때까지 수증양생한 후 재령 400일까지 담수 및 5% 황산나트륨용액에 침지시켜 KS L 5105에 의하여 압축강도를 측정하였다.

(4) 모르타의 길이변화시험 : 2.5×2.5×28.5 cm의 길이변화용 모르타 공시체를 제조하여 200 kgf/cm² 이상의 압축강도가 발현될 때까지 수증양생한 후, 재령 400일까지 5% 황산나트륨용액에 침지시켜 모르타의 길이변화를 KS F 2424의 다이얼게이지 방법에 의하여 측정하였다.

3 실험결과 및 고찰

3.1 시멘트경화체의 수화생성물

(1) 시멘트 페이스트의 SEM 분석

황산나트륨용액에 400일간 침지한 3종류 시멘트 페이스트의 반응생성물을 SEM으로 촬영하여 나타낸 것이 그림 1~3으로써 그림 1의 OPC 페이스트의 경우, 성능저하를 일으키는 팽창성물질인 ettringite가 시멘트 경화체 내부에 다량 생성되어 있음을 알 수 있으며 LHPC 페이스트에는 공극구조가 밀실한 C-S-II가 많이 관찰되었다. 한편 SRPC 페이스트의 경우 gypsum 및 ettringite와 같은 시멘트 경화체의 성능을 저하시키는 반응생성물로 인하여 미세균열이 발생함을 관찰할 수 있었다.

(2) 시멘트 페이스트의 Ca(OH)₂ 생성량

화학양론적 계산으로 C₃S가 수화할 때 생성되는 Ca(OH)₂의 양은 C₂S가 수화할 때보다 약 2.2배정

도 더 생성되며 Ca(OH)_2 의 생성량이 많을수록 시멘트 경화체의 성능저하를 일으키는 반응생성물이 많아지기 때문에 팽산염침식이 더 심해진다고 알려져 있다.¹⁾

시멘트 페이스트를 담수 및 황산나트륨용액에 400일간 침지한 후 Ca(OH)_2 량을 측정하여 정리한 것이 그림 4로써 이 그림에서 실리케이티비($\text{C}_3\text{S}/\text{C}_2\text{S}$)가 큰 OPC>SRPC>LHPC 페이스트 순으로 담수 및 황산나트륨용액에서 Ca(OH)_2 량이 많이 생성됨을 알 수 있었다 특히 담수에 침지한 3종류 시멘트 페이스트의 Ca(OH)_2 량이 OPC 페이스트에 비하여 약 75% 및 88%로 적게 나타남을 알 수 있었다.

3.2 모르타의 압축강도 및 길이변화

담수 및 황산나트륨용액에 침지한 모르타의 압축강도를 나타낸 것이 그림 5로써 담수 중에서 양생한 모르타의 경우, 재령 91일 이후에도 재령과 더불어 압축강도가 증가하는 추세를 나타낸 반면 황산나트륨용액에 침지한 모르타의 경우, 91일 이후 압축강도가 감소하는 경향을 나타내었다. 특히 OPC 모르타의 압축강도는 SO_4^{2-} 의 침투로 인하여 현저하게 감소되어 침지재령 400일에서 LHPC 모르타의 약 32%정도에 지나지 않는 111 kgf/cm^2 의 낮은 값을 나타내었다. 그러나, LHPC 모르타는 Ca(OH)_2 의 생성량이 적은 탓으로 침지재령 91일 이후에 OPC 및 SRPC 모르타보다 압축강도의 감소가 작은 경향을 나타내었다.

한편 황산나트륨용액에 침지한 모르타의 길이변화를 나타낸 것이 그림 6으로써, 재령이 증가할수록 모르타의 길이변화는 증가하였으며, C_3A 및 Ca(OH)_2 가 가장 많은 OPC 모르타의 경우 팽창성 ettringite가 많이 생성된 탓으로 재령 180일에서 0.4% 이상의 과도한 팽창이 생겨 모르타 공시체가 파괴되었기 때문에 이후의 재령에서는 길이변화의 측정이 불가능하였다. 한편 LHPC 및 SRPC 모르타의 경우에는 침지재령에 관계없이 거의 유사한 길이변화의 경향을 나타내었다.

4. 결론

- (1) OPC 페이스트의 반응생성물을 관찰한 결과 ettringite가 많이 생성되었음을 알 수 있었으나, LHPC 페이스트는 공극구조가 밀실한 C-S-H가 다량 생성되어 있음을 알 수 있었다 한편 SRPC 페이스트의 경우 미세균열을 일으키는 gypsum의 생성을 확인하였다
- (2) 황산나트륨용액 및 담수에 400일 동안 침지한 시멘트 페이스트의 Ca(OH)_2 량을 각각 측정한 결과 실리케이티비가 낮은 OPC>SRPC>LHPC 페이스트 순으로 Ca(OH)_2 생성량이 적게 나타남을 알 수 있었다
- (3) 3종류 포틀랜드시멘트 모르타의 압축강도 및 길이변화를 측정한 결과 OPC 모르타의 압축강도 감소가 가장 컸으며, 길이변화는 LHPC 및 SRPC 모르타가 OPC 모르타보다 훨씬 작은 좋은 결과를 나타내었다

참고문헌

- 1 K. Toru, K. Taniguchi, M. Kawamura, "Sulfate Resistance of High Fly Ash Content Concrete", Cement and Concrete Research, Vol. 25, pp. 759-768, 1995
2. Rasheeduzzafar, F. H. Dakhil, A. S. Al-Gahtani, S. S. Al-Saadoun, Maher A. Bader, "Influence of Cement Composition on Corrosion of Reinforcement and Sulfate Resistance of Concrete", ACI Material Journal, pp. 114-122, 1990

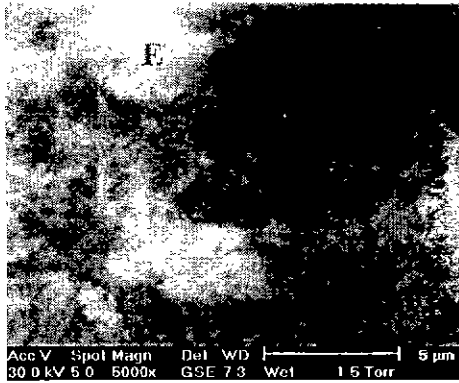


그림 1 OPC 페이스트의 SEM분석
(E : ettringite)



그림 2 LHPC 페이스트의 SEM분석
(G : gypsum, CS : C-S-H)

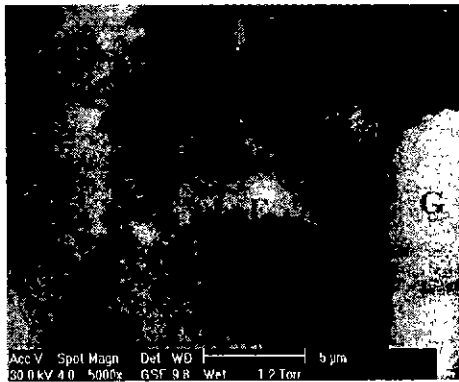


그림 3 SRPC 페이스트의 SEM분석
(G : gypsum, E : ettringite)

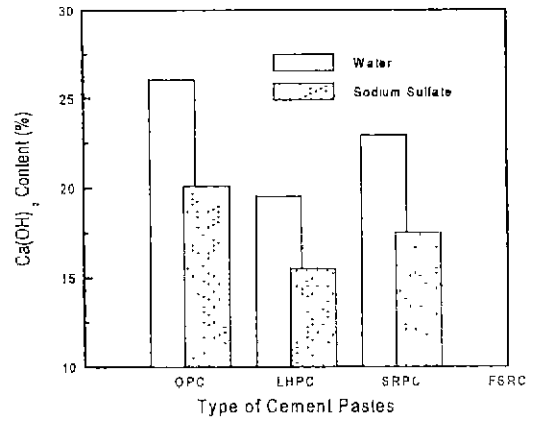


그림 4 시멘트 페이스트의 Ca(OH)₂량

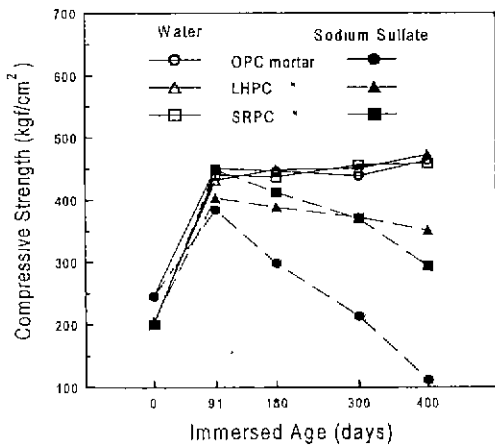


그림 5 모르타의 재령별 압축강도

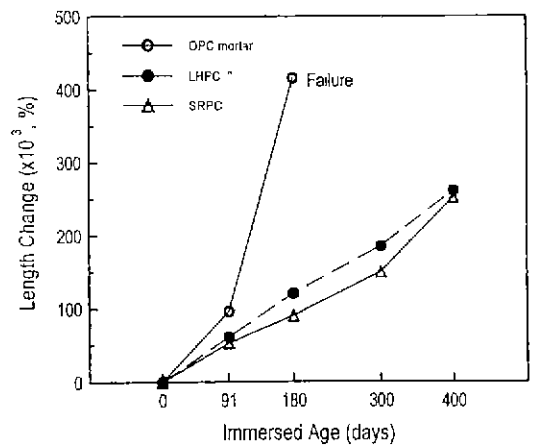


그림 6 모르타의 재령별 길이변화