

# 실리카흙 혼합 모르타르의 황산마그네슘 저항성

## Resistance on the Magnesium Sulfate Attack of Mortars with Silica Fume

문 한 영\*                      이 승 태\*\*                      유 지 훈\*\*\*                      최 강 식\*\*\*\*  
Moon, Han Young              Lee, Seung Tae                  You, Ji Hoon                      Choi, Kang Sik

### ABSTRACT

The deterioration of concrete due to sulfate ions in various sulfate environments such as groundwater, soil and seawater is one of important factors degrading the durability of concrete structure. The aim of this paper is to evaluate on the magnesium sulfate attack resistance of mortars with silica fume.

In this study, compressive strength loss and length change of prismatic mortars, containing silica fume, immersed in 5% magnesium sulfate solution for 270 days were investigated. Additionally, paste powders with same binder were used to observe reactants of cement matrices through the instrumental analysis such as XRD, SEM and MIP. Results obtained from this study indicate that the greater damaging effects of the magnesium solution are due to the decomposition of the C-S-H gel to M-C-S-H.

### 1. 서론

최근 선진국에서는 초기 건설비 상승에도 불구하고 내구성 확보 차원에서 고층 건축물, 대형댐, 교량 등에 실리카흙을 적극 활용하고 있다. 실리카흙은 자체가 갖고 있는 높은 효과 특히, 강도나 내구성 측면에서 우수한 재료로서 현재 국내 건설시장에서도 그 활용을 적극 고려하고 있다.

그러나, 실리카흙이 혼합된 콘크리트 구조물이 해수에 근접한 지역 또는 산성토양, 온천지역 및 오·폐수가 발생하는 지역 등과 같이 황산마그네슘이 함유된 환경 하에 건설될 경우 황산마그네슘 침식으로 인하여 콘크리트의 성능이 크게 저하될 수 있다. 특히 우리나라 해안가 지역의 토양 혹은 지하수는 콘크리트 구조물에 황산마그네슘 침식을 발생시킬 가능성이 있는 환경이므로 이러한 환경에 접하는 콘크리트 구조물은 반드시 황산마그네슘 침식에 대한 대책을 수립하는 것이 바람직하다고 생각된다.

황산마그네슘 환경에 놓인 콘크리트는 내부의 공극을 통한 황산이온의 침투로 인하여 시멘트 수화생성물과 반응한 후 콘크리트 조직구조에 유해한 반응물질을 생성하게 되며, 결국 이러한 반응생성물의

\* 정회원, 한양대학교 토목공학과 교수

\*\* 정회원, 한양대학교 대학원 토목공학과 박사과정 수료

\*\*\* 정회원, 한양대학교 대학원 토목공학과 석사과정

\*\*\*\* 정회원, 한양대학교 대학원 토목공학과 석사과정

연화(softening) 작용으로 인하여 콘크리트의 성능저하가 생기게 되고, 심할 경우 균열발생 및 조직붕괴를 유발한다.

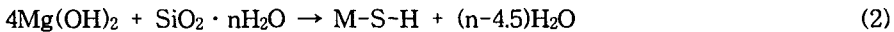
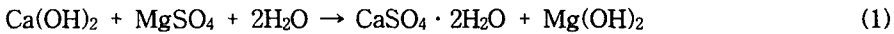
본 연구에서는 보통포틀랜드시멘트와 실리카흙을 시멘트 중량에 대하여 0, 5, 10 및 15% 대체하여 제조한 모르타르를 황산마그네슘용액에 270일 동안 침지한 후 재령별 압축강도 감소율과 길이변화로써 모르타르의 성능저하 정도를 평가하였으며, 모르타르와 동일 조건으로 제조한 페이스트로 황산마그네슘침식에 의한 반응생성물을 분석하였다.

## 2. 황산마그네슘에 의한 경화체의 성능저하 메카니즘

공장폐수, 지하수, 산성토양 및 화산지대 등에는 황산염이 포함된 경우가 많으며, 특히 황산마그네슘 환경 하의 시멘트 경화체 성능저하의 메카니즘은 다음 두 가지로 요약할 수 있다.

첫째, C<sub>3</sub>S 및 C<sub>2</sub>S가 수화반응을 일으킬 때 생성되는 수산화칼슘과 황산마그네슘이 반응하여 식 (1)과 같이 gypsum 및 brucite를 생성하며 이들 반응생성물의 영향으로 시멘트 경화체는 연화(softening)된다.

둘째, brucite는 실리케이트 수화물과 반응하여 마그네슘-실리케이트 수화물을 생성하여 시멘트 경화체 성능저하의 또 다른 원인이 되기도 하며, 이와 같은 반응은 식 (2)와 같이 일어난다.



시멘트 경화체의 황산마그네슘 침식 메카니즘은 Fig. 1과 같이 간략히 나타낼 수 있다.

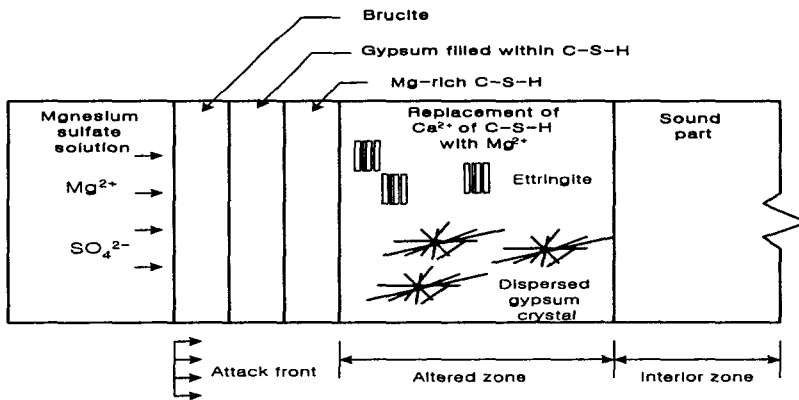


Fig. 1 Deterioration mechanism of mortar due to magnesium sulfate attack

## 3. 실험개요

### 3.1 사용재료

#### (1) 시멘트 및 광물질혼화재

보통포틀랜드시멘트(이하 OPC로 약함)와 실리카흙(이하 SF로 약함)을 사용하였다. 시멘트의 화학성분 및 물리적 성질은 Table 1과 같다.

Table 1 Chemical composition and physical properties of cement and silica fume

Items Types	Chemical composition (%)							Physical properties	
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Ig.loss	Specific gravity	Specific surface area (cm <sup>2</sup> /g)
OPC	20.2	5.8	3.0	63.3	3.4	2.1	2.1	3.13	3120
SF	91.2	1.3	0.8	0.7	0.3	-	2.3	2.20	204,700

(2) 잔골재

비중 2.60, 흡수율 0.80% 및 조립률 2.80인 강모래를 사용하였다.

(3) 고성능감수제

작업성을 확보하기 위해서 주성분이 폴리카르본산계인 Malialim A-20을 시멘트 중량에 대하여 1.8% 사용하였으며, 고성능감수제의 물성은 Table 2와 같다.

Table 2 Properties of superplasticizer

Principal ingredient	Appearance	Solid content (%)	Specific gravity	pH
Polycarbonic acid	Brown / Liquid	20	1.04 ± 1.0	2.5 ± 1.0

(4) 시험용액

시험용액은 5% 황산마그네슘용액을 사용하였으며, 재령이 증가함에 따라 농도가 묽어지는 점을 고려하여 4주마다 새로운 용액으로 교체하여 사용하였다.

3.2 페이스트 및 모르타르의 배합

시멘트와 강모래의 중량비 1:2, 실리카흙 혼합율 0, 5, 10 및 15(%)의 모르타르를 각각 제조하여 담수에서 1주일간 표준양생한 후, 황산마그네슘 용액에 270일 동안 침지하였다. 페이스트는 모르타르와 동일한 조건으로 제조하였다.

3.3 실험방법

(1) 모르타르 압축강도 감소율 : 담수 및 황산마그네슘에 침지한 모르타르의 재령별 압축강도를 KS L 5105에 의하여 측정하였으며, 압축강도의 감소율은 식 (3)로써 계산하였다.

$$\text{압축강도의 감소율(\%)} = \frac{C_w - C_s}{C_w} \times 100 \quad (3)$$

여기서,  $C_w$  : 담수에서 양생한 모르타르의 압축강도 ( $\text{kgf/cm}^2$ )

$C_s$  : 황산마그네슘용액에 침지한 모르타르의 압축강도 ( $\text{kgf/cm}^2$ )

(2) 모르타르의 길이변화 : 2.5×2.5×28.5 cm의 모르타르 공시체를 제조하여 1주일간 표준양생한 후, 황산마그네슘 용액에 침지시킨 모르타르의 재령별 길이변화를 KS F 2424의 다이얼게이지 방법에 의

하여 측정하여 식 (4)로 계산하였다.

$$\Delta l(\%) = \frac{l_t - l_0}{l_0} \times 100 \quad (4)$$

여기서,  $\Delta l$  : 길이변화(%),  $l_t$  : 침지 후 재령별 모르타르의 길이,  $l_0$  : 침지 전 모르타르의 길이

(3) 페이스트의 XRD 분석 : 분말법을 이용하여 채취한 시료를 대상으로 RINT D/max 2500(Rigaku)을 이용하여 X선 회절분석을 실시하였으며, 측정 조건은 CuK $\alpha$ (Ni filter) : 30kV, 20mA, Scanning Speed : 2°/min., Full Scale : 15,000 cps, 2 $\theta$ : 5~40°로 하였다.

(4) 페이스트의 SEM 및 EDS 분석 : 황산마그네슘용액에 270일동안 침지한 페이스트의 침식부위를 대상으로 XL30 SEM을 이용하여 5,000배 확대촬영하였으며, EDS 분석은 EDAX Falcom System 60SEM을 사용하여 분석하였다.

(5) 페이스트의 미세공극 측정 : 침지재령 270일에서 페이스트 시편을 채취한 후 수은압입법(MIP : Mercury Intrusion Porosimetry)을 이용하여 페이스트의 공극량을 측정하였다. 이때 측정조건은 접촉 각 130°, 최대압력 60,000 psi, 수은의 표면장력은 485 dyne/cm였다.

#### 4. 실험 결과 및 고찰

##### 4.1 모르타르의 압축강도의 감소율

Fig. 2는 실리카흙을 시멘트 중량에 대하여 0, 5, 10 및 15% 대체하여 제조한 모르타르를 황산마그네슘용액에 270일 동안 침지한 후 재령별 압축강도 감소율을 나타낸 것이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 대체율에 관계없이 침지재령이 증가함에 따라 압축강도 감소율도 커짐을 알 수 있다. 그 이유는 황산마그네슘 용액에 존재하는 Mg<sup>2+</sup> 이온이 시멘트 수화물인 Ca(OH)<sub>2</sub> 및 실리케이트수화물과 반응하여 brucite 및 M-S-H가 생성되었으며, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온이 시멘트수화물인 Ca(OH)<sub>2</sub>와 반응하여 gypsum이 생성되었기 때문으로 생각된다.

또한 실리카흙 대체율이 클수록 압축강도의 감소율도 커짐을 알 수 있는데, 이는 포졸란 반응으로 칼슘이온이 실리카와 결합하여 칼슘실리케이트(C-S-H)를 형성하는데, 대체율이 클수록 이 반응생성물은 커지며, 이 반응생성물은 Mg<sup>2+</sup> 이온과 결합하여 다공성 및 비점착성의 M-S-H로 변환되면서 강도저하가 더 크게 발생하는 것으로 판단된다. 그러나 실리카흙을 혼합하지 않은 SF-0 모르타르의 경우 침지재령 28일에서 압축강도의 감소율은 음(-)의 값을 나타내었다. 그 이유는 모르타르 내부로 황산이온이 침투하여 생성된 ettringite가 모르타르의 공극을 채워주는 역할을 하기 때문에 이러한 현상이 발생하였다고 판단되며, 이 후의 침지재령에서는 침투한 황산이온에 의한 반응생성물의 연화작용을

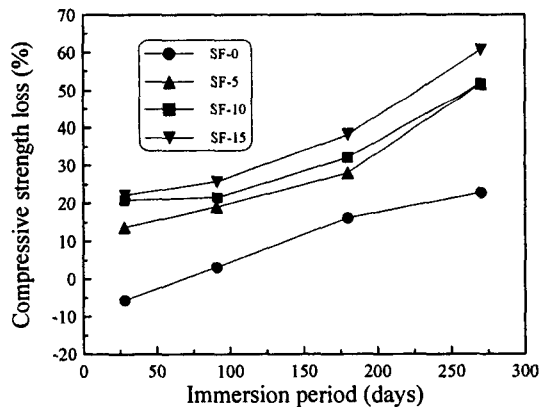


Fig. 2 Compressive strength loss of mortars with silica fume

일으켜 모르타르의 조직구조가 침식을 받아서 압축 강도 감소율이 증가하였다고 생각된다.

#### 4.2 모르타르의 길이변화

황산마그네슘 용액에 침지한 모르타르의 팽창특성을 알아보기 위하여 270일 동안 재령별 길이변화를 나타낸 것이 Fig. 3이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 재령이 증가함에 따라 실리카흄 대체율에 관계없이 길이변화는 약간씩 증가하는 경향을 나타내었다.

침지재령 180일을 기준으로 실리카흄을 혼합한 경우보다 혼합하지 않은 경우, 길이변화의 증가량이 약간 더 커지는 경향을 나타내었으나, 보다 장기재령에서의 팽창거동을 고찰할 필요가 있다고 생각된다.

#### 4.3 페이스트의 X선 회절 분석

황산마그네슘용액에 270일동안 침지한 페이스트의 반응생성물을 알아보기 위하여 실리카흄 혼합 유무에 따른 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이 Fig. 4이다. 이 그림에서 알 수 있듯이  $SO_4^{2-}$  이온의 영향으로 ettringite, gypsum 및 thaumasite의 피크가 관찰되었으며,  $Mg^{2+}$  이온의 영향으로 brucite 피크도 검출됨을 알 수 있었다. 그러나, 실리카흄을 10% 대체한 페이스트의 경우, 포졸란반응의 영향으로 portlandite의 피크강도가 실리카흄을 혼합하지 않은 경우에 비하여 상당히 작게 나타남을 관찰할 수 있었다.

#### 4.4 페이스트의 SEM 및 EDS 분석

황산마그네슘 용액에 270일간 침지한 SF-10의 반응생성물의 미세구조 및 구성성분을 조사하기 위하여 SEM 및 EDS 분석을 실시한 결과를 나타낸 것이 Fig. 5이다.

이 그림에서 ○부분에 대하여 EDS분석을 실시한 결과, 다량의 S, Ca 및 O 이온이 존재함을 확인할 수 있었다. 따라서 황산이온의 침투로 인한 gypsum이 생성되었음을 알 수 있었다.

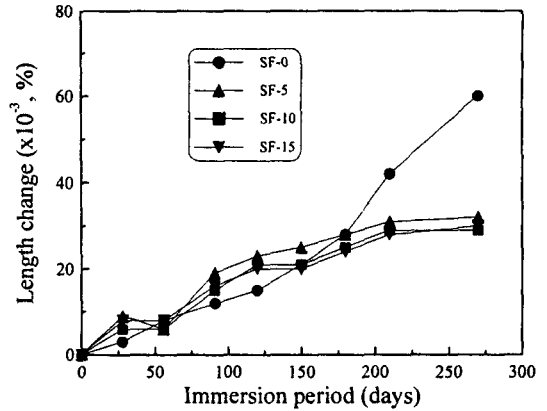


Fig. 3 Length change of mortars with silica fume

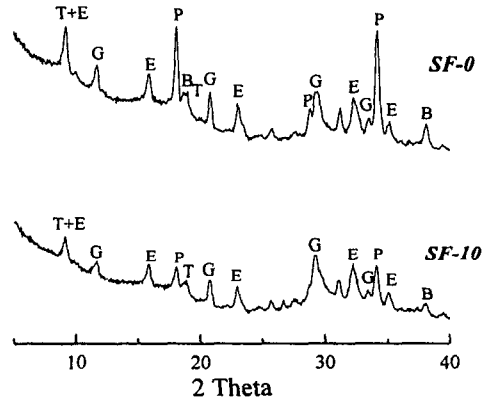


Fig. 4 X-ray diffractograms of pastes with or without silica fume

Note : E=ettringite, G=gypsum, P=portlandite, T=thaumasite, B=brucite

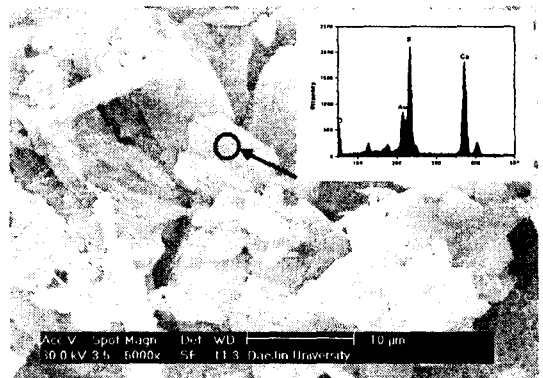


Fig. 5 SEM and EDS of pastes with silica fume immersed in magnesium sulfate solution ( $\times 5000$ )

#### 4.5 페이스트의 미세공극 분석

시멘트 경화체가 유해환경에 놓일 경우 반응생성 물질로 인하여 공극의 변화가 발생하는 것으로 알려져 있다. 황산마그네슘에 270일 동안 침지한 SF-0 및 SF-10 페이스트의 공극크기분포를 수은압 입법에 의하여 측정한 결과를 나타낸 것이 Fig. 6이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 SF-10 페이스트와 비교하여 SF-0 페이스트의 누적공극량이 약간 작게 나타났다. 또한 실리카흄을 혼합한 경우, 황산마그네슘용액의  $Mg^{2+}$  이온의 영향으로 인하여 다공성의 M-C-S-H가 생성된 탓으로 큰  $0.1\mu m$  이상의 큰 공극이 상대적으로 많이 생성되었음을 관찰 할 수 있었다.

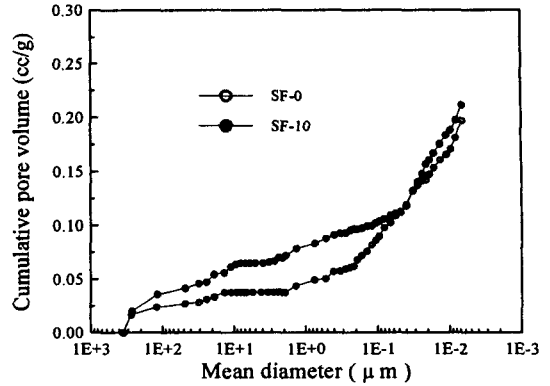


Fig. 6 Cumulative pore volume of pastes with or without silica fume immersed in magnesium sulfate solution (270 days)

#### 5. 결론

- (1) 황산마그네슘용액에 270일 동안 침지한 모르타르의 압축강도의 감소율은 실리카흄 대체율이 클수록 커짐을 알 수 있었고, 길이변화는 실리카흄 대체율과 관계없이 비슷한 경향을 나타내었다.
- (2) 페이스트의 X선 회절분석 결과,  $SO_4^{2-}$  이온의 영향으로 ettringite, gypsum 및 thaumasite의 피크가 관찰되었으며,  $Mg^{2+}$  이온의 영향으로 brucite 피크도 검출됨을 알 수 있었다.
- (3) 페이스트의 미세공극 분석 결과, 실리카흄을 혼합한 경우가 혼합하지 않은 경우보다 총공극량이 크게 나타났으며,  $0.1\mu m$  이상의 큰 공극이 상대적으로 많이 생성되었음을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

1. Al-Amoudi, O.S.B., Maslehuddin, M., and Saadi, M.M.. "Effect of magnesium sulfate and sodium sulfate on the durability performance of plain and blended cements", ACI Material Journal, 92, pp. 15-24, 1995.
2. Bonen, D. "A microstructural study of the effect produced by magnesium sulfate on plain and silica fume-bearing Portland cement mortars", Cement and Concrete Research, 23, pp. 541-553, 1993.
3. Bonen, D., and Cohen, M.D. "Magnesium sulfate attack on portland cement paste II. Chemical and mineralogical analyses", Cement and Concrete Research, 22, pp. 707-718, 1992.