

海洋 시멘트 開發에 관한 研究

韓 基 成
〈仁荷大學校 教授〉

1. 緒 論

海洋시멘트라함은 海洋에 관계되는 構造物의 構築에 사용할 콘크리트용 시멘트를 말한다.

地球上에서 海洋이 차지하는 面積은 全體表面의 約 70 %에 달한다. 人口의 폭발적인 증가와 더불어 限定了 陸地面積은 점점 협소해져 갑을 실감하게 되어 海洋을 利用할 필요성에 착안하게 되었다. 그만큼 海洋에는 우리가 利用할 수 있는 潛在力이 賦存되어 있으며 이를 再認識하게 되었다.

海洋開發의 必要性은 여러가지 觀點에서 다를 수 있겠으나 1) 動物性 蛋白質을 얻기 위한 海洋生物資源의 確保 2) 原子力 燃料로서 이용되는 우라늄이나 重水 등과 같이 海水中에 溶存되어 있는 物質의 利用 3) 海底에 賦存하는 石油, 天然gas 또는 망간(Mn) 團塊와 같은 海底資源의 채취 4) 波力, 潮力 또는 海水溫度差를 利用한 發電과 같이 海洋에너지의 利用 5) 海上空港, 交通輸送路, 產業施設用地, 레저施設 및 海底터널 埋設과 같은 海洋空間의 利用 등을 들 수 있다. 우리나라에서도 近年 海洋을 利用하는 계획들이 실천되어 가는 단계에 이르렀다.

그러나 海水중에서 構築되는 構造物은 陸上에서의 것과는 판이하게 다른 特殊性을 갖는다. 즉 海水에 의한 侵蝕作用, 加혹한 氣象 및 海象作用에의 暴露, 構築후의 補修 및 補強工事의 어려움 등으로 構造物의 耐久性에 特別한 배려를 하지 않을 수 없다. 따라서 海洋構造物에 있어서는 構造의 形式, 材料의 品質, 設計 및 施工

方法 등 모든面에서 신중한 檢討를 要한다.

海洋構造物에 사용되는 資材로서는 鐵鋼材와 콘크리트를 들 수 있겠으나 鐵鋼材는 海洋환경 하에서의 腐蝕性, 低温에서의 脆弱性, 温度變形 등의 不合理한 점들과 에너지 集約性材料로서의 高價도 問題가 되며 콘크리트는 材料의 品質, 設計, 施工方法 등에서 多角度로 研究를 하면 價格도 低廉하여 앞으로 利用性이 많은 材料라 하겠다.

여기서는 시멘트를 海洋構築物용 콘크리트로 사용함에 있어 海水成分에 대한 耐久性을 중심으로 다루었으며 海洋環境下에서의 콘크리트의劣化原因들에 대하여 先行研究者들의 研究結果와 著者등이 研究한 結果들을 綜合하여 기술하기로 한다.

2. 콘크리트의 劣化現象과 耐海水性

1) 콘크리트의 劣化現象

콘크리트는 시멘트와 骨材等을 물과 함께 混練하였을 때 硬化生成한 複合材料로서 常温에 있어서의 시멘트의 水和反應이 硬化體의 強度發現에 대한 主體로서 作用한다. 그러나 自然環境 특히 海水中에서는 여러가지 化學的 또는 物理的的作用을 받게 되어 微觀的破壞로부터 部材의 破損에 이르기까지 各種 劣化現象¹⁾이 나타나며 이들을 완전히 防止한다는 것은 매우 곤란한 일이다.

海洋에 있어서의 콘크리트의 劣化現象은 여러가지 原因에 따르게 되며 더구나 이들이 상

호, 복합작용을 하기 때문에 매우 복잡하다. 이들劣化原因은 콘크리트가 폭로되는 환경과 콘크리트 자체의特性에 따르게 되며 또한 이를化學的인要因과物理的인要因으로 나누어 생각할 수 있다.

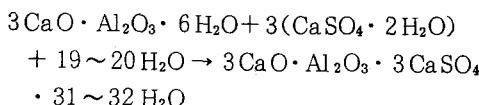
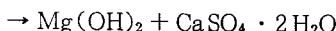
폭로되는 조건에서는凍結作用, 温度條件, 海水와의接觸條件 및 波浪作用 등을 들 수 있고 이때物理的 또는化學的인侵蝕 및劣化作用에 의하여表層破壞와膨脹破壞 및多孔化現象도 일어난다.

콘크리트 자체의特性과劣化關係는 시멘트의 종류에 의한硬化體와海水中鹽類와의反應關係, 시멘트페이스트의品質, 使用한骨材와海水中鹽類와의反應關係 및 콘크리트施工에 따른콘크리트의均一性 등과 밀접한 관계를 갖는다.

여기서는 주로海水의시멘트硬化體에대한化學的侵蝕作用에 대하여 검토하기로 한다.

(1) 黃酸鹽의作用

黃酸鹽에 의한侵蝕은 C_3S , C_2S 등의水和生成物인 $Ca(OH)_2$ 와黃酸鹽의反應 및 이때生成되는石膏($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)와 C_3A 의水和生成物인 C_3AH_6 와의反應으로부터 이루어지는 것으로본다. 즉



와 같은反應으로ettringite를生成한다. 이ettringite는膨창성물질이므로콘크리트硬化體를膨창파괴시키는원인이된다.石膏는海水중에서可溶性이므로硬化體의多孔化를촉진시키게되기도한다.

黃酸鹽에 의한侵蝕은시멘트의品質,水溫,乾濕條件등에따라다르다. 시멘트중에 C_3A 함량이많을수록ettringite의生成量은증가하고膨창량도커진다. 이를줄이기위해서는 CaO 나 Al_2O_3 成分이적은시멘트를사용하고포조란物質이나슬래그등을사용함으로써硬化體

중의 $Ca(OH)_2$ 양을감소시키는것이좋다.黃酸鹽이시멘트硬化體에미치는영향에관하여는많은研究^{2~6)}가이루어져있다. 여기서는시멘트를構成하는각클링커礦物과여기에각종混合材를여러가지비율로混合한試片을4% $MgSO_4$ 溶液에7日과60日동안浸漬하였을때黃酸鹽과試片과의反應관계⁷⁾를검토하였다.(Table 2 참조)

각종試片의제작에사용한試料의混合比率은〈Table 1〉과같으며이들試片을所定日間4% $MgSO_4$ 溶液에浸漬한후反應生成물을X線迴折分析으로分析한결과를〈Fig. 1〉에표시하였다.

1-系列에서 $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ 및gypsum은浸漬期間에따라생產量이증가하고있으나 $Ca(OH)_2$ 는混合材를混合한試片들에있어서상대적으로生成量이감소되고있어이것은混合材의포조란反應등에기인한것임을알수있다.

2,3-系列에서는다량의 C_3AH_6 과gypsum이生成되며ettringite의生長은오히려소량이거나生成된뒤소멸되는現象을보여주고있다. C_3A 단독試料의試片(2-1)에서는7일침지에서다량의 C_3AH_6 와ettringite가生成된뒤

Table 1. Mixing Ratio of Samples (wt %)

No.	C_3S	C_3A	C_2AF	Slag	Diatomaceous earth	Silica fume	Silica gel
1-34	100						
	70						
	80						
	90						
	50			30	20	10	10
2-1		100					
		70					
		80					
		90					
		90		30	20	10	10
3-1			100				
			70				
			80				
			90				
			90	30	20	10	10
4-1	90	10					
		70					
		80					
		90					
		90		30	20	10	10
5-1	90		10				
		70					
		80					
		90					
		90		30	20	10	10
6-1	80	5	15				
		70					
		80					
		90					
		90		30	20	10	10
7-1	80	15	5				
		70					
		80					
		90					
		90		30	20	10	10

Table 2. XRD Analysis of Samples Immersed in MgSO₄ Solution.

No.	Days immersed	Ca(OH) ₂	Mg(OH) ₂	C ₃ AH ₆	Gypsum	Ettringite	Mono sulfate	5MgO·2Al ₂ O ₃ 15H ₂ O
1-1	7	xxxxx	x		x			
	60	xxx**	xxx		xx			
2	7	xxxxx	xx		x	x		
	60	x	xxx		xxx	x		
3	7	xxxx	xx		x			
	60	x	xxx		x			
4	7	xx	xxx		x			
	60	x	xxx		x			
5	7	xxxxx	xx		x			
	60	xx	xxx		x			
2-1	7	x	xxxxxx		xxx	x		
	60	x	x		xxxx			xx
2	7	x	xx		xxxxx	xx		
	60	xx	x		xxxxx			xx
3	7	x	xx		xxxx			x
	60	x	x		xxxx	x	x	
4	7	x	xxx		xxx			x
	60	x	x		xxxxx			xxx
5	7		xxxxx		x			
	60		xxx		xxxx	x		
3-1	7	xxx	xx		x	x		
	60	xx	xx		xxxxxx			x
2	7	xxx	xx		x	x		
	60	x	x		xxxx			x
3	7	x	xx		xxxx			x
	60	x	x		xxxx			
4	7	x	xx		x			
	60	x	x		xxxx	x		
5	7	x	xxx		xxx			
	60	x	x		xxxx			
4-1	7	xx	x		x			
	60	xxx	x		x			
2	7	xxxx	xx		x	x		x
	60	xxx	x		x			
3	7	xx	xx		x	x		
	60	xxx	x		x			
4	7	xxxx	xx		x			
	60	xxx	x		x			
5	7	xxxx	xx		x			
	60	xx	x		x			
5-1	7	xxxxx	xx		x			
	60	xxx	xx		x			
2	7	xxx	xx		x	x		
	60	xxx	xx		x	x		
3	7	xxxx	xx		x			
	60	xx	x		x			
4	7	xx	x		x			
	60	xxx	x		x			
5	7	xxx	x		x			
	60	xx	x		x			
6-1	7	xxxxx	x		x			
	60	xxx	xx		x			
2	7	xxxxx	xx		x	x		
	60	xx	xx		x	x		
3	7	xxx	xx		x	x		
	60	x	xx		x	x		
4	7	xxx	xx		x			
	60	xx	xx		x	x		
5	7	xxxx	xx		x			
	60	xx	xx		x	x		
7-1	7	xxxx	x		x			
	60	x	xx		xxx	x		
2	7	xxxx	x					x
	60	x	xxx		xxxx	xx		
3	7	xx	xx		x	x	x	
	60	x	xxx		x	x	x	
4	7	xx	x		x			
	60	x	xx		x	x		
5	7	xxx	x		x			
	60	xx	x		xxx	x		

Remark. x: very little, xx-xxx: little, xxxx-xxxxx: medium

xxxxx: much, xxxxxx: very much

60일 침지에서는 대부분의 C₃AH₆와 전부의 ettringite가 없어지고 새로운 水和物인 gypsum과 Koenenite(5MgO·2Al₂O₃·15H₂O)가生成되었다. 이 Koenenite는 C₃A化合物이 MgSO₄溶液에서生成되는 것으로 지금까지 알려지지 않았던 새로운 사실이다.

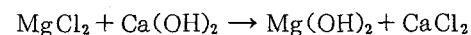
4, 5, 6, 7系列에 있어서는 浸漬期間에 따라 일 반적으로 Ca(OH)₂는 감소하고 Mg(OH)₂는 증 가하였으며 slag를 混合한 것보다는 硅藻土, silica fume 및 silica gel 등 pozzolana材料를混合하였을 때가 Ca(OH)₂의 감소는 더욱 현저하였다.

보통 포틀랜드 시멘트와 여기에 slag, silica fume 및 white carbon 등의 混合材料를 혼합한 試片에서 SO₄ 이온의 擴散關係⁸⁾를 검토하였다. (Fig.1) SO₄ 이온의 투과량을 보면 混合材의 混合量에 따라 상당히 큰 차이를 나타낸다. slag를 40%, 60% 섞었을 때, slag 38%와 silica fume 2%를 섞어서 混合했을 때, slag 18%와 white carbon 2%를 섞어 混合했을 때 투과량이 감소하였다.

(2) 鹽化物의 作用

海水중에는 다량의 鹽化物이 溶存되어 있고 이들이 콘크리트의 劣化에 영향을 미치게됨은 당연히 생각할 수 있으며 이에 대해 많은 研究^{9~13)}가 이루어졌다.

콘크리트 중에 침투한 鹽化物은 시멘트水和物과의 反應으로 Friedel 鹽(3CaO·Al₂O₃·CaCl₂·10H₂O)을 形成하여 鹽化物의 一部가 固定된다. MgCl₂溶液 중에서라면 C₃S와 C₂S의 水和物인 Ca(OH)₂와 反應하여 Mg(OH)₂를 生成한다.



Mg(OH)₂는 콘크리트의 表面層에 生成되는 白色沈澱物이며 CaCl₂는 可溶性이 매우 큰 것이므로 시멘트硬化體組織의 多孔化를 촉진시킨다. 鹽化物의 侵蝕性은 Cl 이온의 침투에 의한 CaCl₂의 生成과 溶出에 의한 多孔化 現象에 기인하는 것으로 생각되며 黃酸鹽侵蝕에 의한 ettringite의 生成에 기인하는 팽창파괴와 구별하고 있다. 또한 MgCl₂의 침식은 MgSO₄와의 共存으로 억제된다.

鹽化物에 의한 침식을 지연시키기 위해서는 Ca(OH)₂水和物 生成이 적은 pozzolan 混合材를 混合한 시멘트의 사용이 바람직하다.

〈Table 1〉에서 준비한 試料를 사용하여 만든

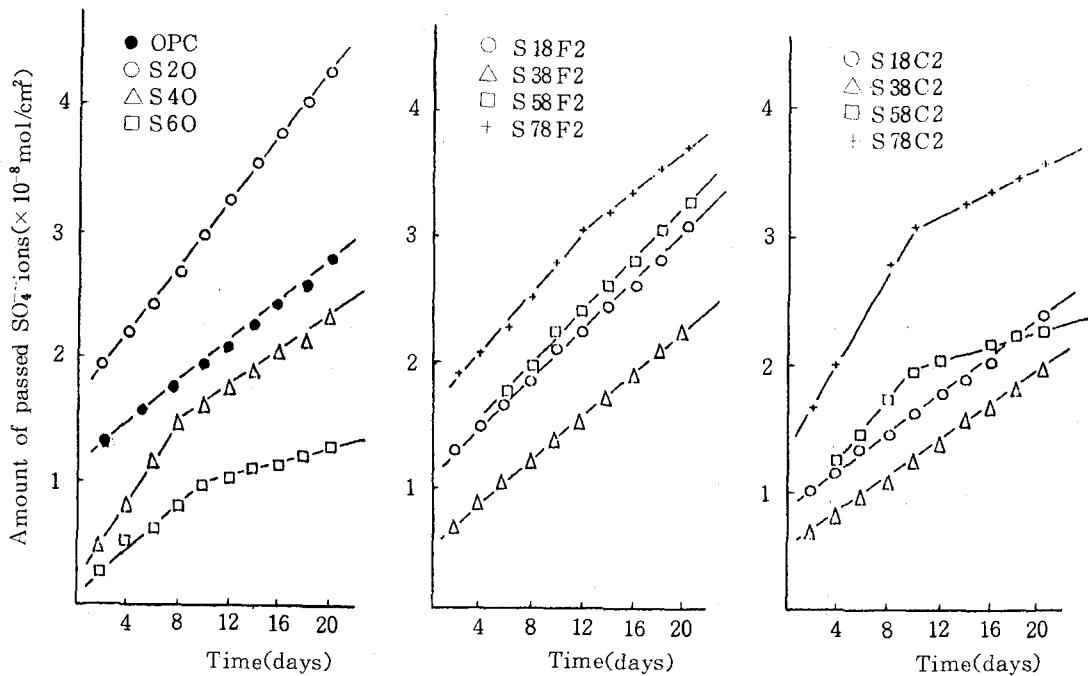


Fig. 1. Amounts of passed SO_4^- ions through various specimens in 0.5N MgSO_4 solution.

Remarks: S slag, F silica fume, C white carbon

試片을 4% MgCl_2 溶液에 7日과 60日間 浸漬한 후 反應生成物를 X線迴折方法으로 分析한結果를 <Table 3>에 표시하였다.

1 - 系列에서는 初期부터 大量의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가生成되고 2, 3 - 系列에서는 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 와 C_3A 의水和物인 C_3AH_6 가 CaCl_2 와 反應하여 大量의 Friedel 鹽을 生成하였다. 4, 5, 6, 7 - 系列에서 는 주로 大量의 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 와 소량의 Friedel 鹽 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 볼 수 있다. 이는 試料의構成이 쿠링커鑛物組成을 달리하고 混合材의 종류와 양을 달리한 때문이다.

<Fig. 2>는 보통포틀랜드 시멘트와 이에 slag, silica fume, white carbon 등의混合材를 섞은試片에 대한 Cl^- 이온의擴散關係¹⁴⁾를 검토한 것이다.

일반적으로 보통포틀랜드 시멘트硬化體에서의 Cl^- 이온 투과량이 가장 많고 여기에 포조란질混合材를 大量으로 섞을수록 투과량이 적어졌다. 그만큼硬化體에서의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生產量이 적고

치밀화 되었음을 알 수 있는 것이다.

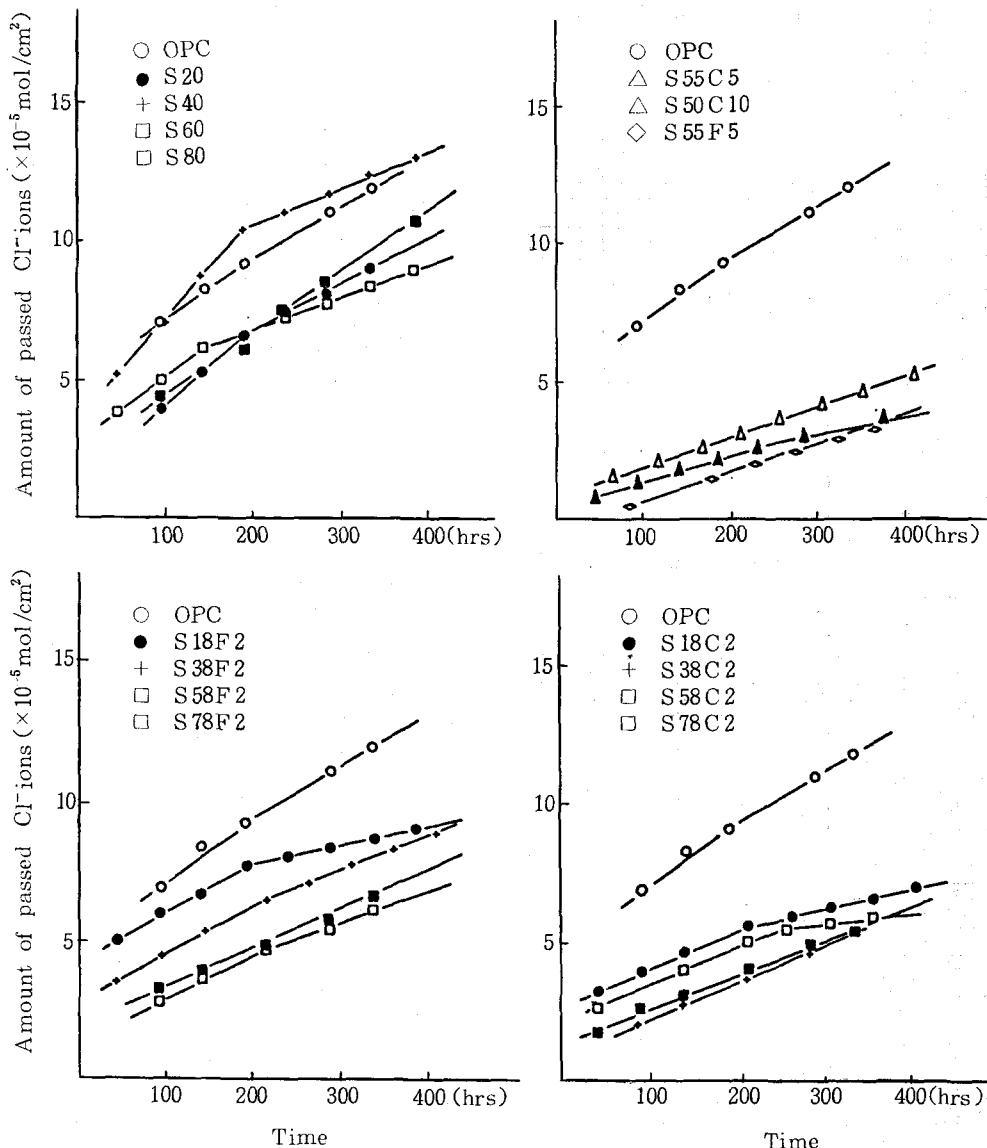
시멘트硬化體 중에서 Cl^- 이온의透過速度는 SO_4^- 이온보다 약 50~100배 빠르다. 그러나 C_3A 가 함유된硬化體가 SO_4^- 이온과 Cl^- 이온이 공존하는溶液 안에서는 우선 Friedel 鹽의 生成으로 Cl^- 이온이 固定되므로 내부까지의 Cl^- 이온의擴散을 억제하게 된다.

(3) 시멘트水和物의 溶出作用

海水에 접하는 콘크리트는 각종鹽類의作用에 의해서 生成된 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 나 CaCl_2 가可溶性이어서 溶出될 뿐 아니라 시멘트水和物의 일부도可溶性이다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의溶解度도海水와 같은 복수의 이온이 공존하는 곳에서는 증가하게 된다.

3倍濃度의人工海水중에 시멘트硬化體를 浸漬한 후 浸漬期間에 따른海水중의成分濃度變化를 <Fig. 3>¹⁵⁾에 표시하였다.

0基準線 가까이에 있는成分은 Na^+ , K^+ , Cl^- 등으로 이들은 시멘트硬化體와의反應性이 낮

Fig. 2. Amounts of passed Cl^- ions through hardened cement paste.

은 것이다. 濃度減少가 심한 것은 Mg^{2+} 와 SO_4^{2-} 로 Mg^{2+} 는 시멘트硬化體중의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 反應하여 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 를 生成하기 때문에 SO_4^{2-} 은 C_3A 와 反應하여 ettringite를 生成하기 때문이다. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 生成으로 대신 Ca^{2+} 가 液相中에 유리되어 나오나 3個月 경부터는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 碳酸化로 溶出作用이 몇 게 된다.

2) 콘크리트의 耐海水性

위에서는 콘크리트의 劣化現象을 주로 化學的侵蝕作用을 위주로 檢討하였는 바 耐海水性이란 化學的인 要因만으로 오는 것은 아니다. 그 이외의 중요한 項目에 대하여 들어보기로 한다.

(1) 시멘트의 種類

Table 3. XRD Analysis of Samples Immersed in MgCl₂ Solution

No.	Days immersed	Ca(OH) ₂	Mg(OH) ₂	C ₃ AH ₆	Friedel salt	Mg ₂ (OH) ₃ (C ₁ -2H ₂ O)
1 - 1	7	xxxxx	xxxxxx			
	60		xxxxxx		x	
2	7		xxxxxx		x	
	60		xxxxxx			
3	7	xx	xxxxxx			
	60	x	xxxxxx			
4	7		xxxxxx			
	60		xxxxxx			
5	7		xxxxxx			
	60		xxxxxx			
2 - 1	7	x	xxxxxxxx	xxxxxx		
	60	xxx	xxxxxxxx	xxxxxx		
	7	xx	xxxxxxxx	xx		
	60	xx	xxxxxxxx	x	x	
	7	xx	xxxxxxxx	xxxxx		
3 - 1	7	xx	xxxxxxxx	xxxxxx		
	60	xx	xxxxx	xxxxx		
	7	x	xxxxx	x		
	60	xx	xxxxx	x	x	
	7	xx	xxxxx	xxxxx		
4 - 1	7	xx	xxxxxx		xx	
	60		xxxxxx		x	
	7	x	xxxxx		x	
	60		xxxxx		x	
	7	xx	xxxxx		x	
5 - 1	7	xx	xxxxxx		x	
	60		xxxxxx		x	
	7		xxxxx		x	
	60		xxxxxx		x	
	7	xx	xxxxx		x	
6 - 1	7	xx	xxxxx		x	
	60		xxxxxx		x	
	7	x	xxxxx		x	
	60		xxxxx		x	
	7	xx	xxxxx		x	
7 - 1	7	xx	xxxxx		x	
	60		xxxxxx		x	
	7	x	xxxx		x	
	60		xxxxxx		x	
	7	xx	xxxxx		x	

Remark. x: very little, xx - xxx: little, xxxx - xxxx: medium
xxxxx: much, xxxxx: very much

비교적 양호한 耐海水性을 갖는 것은 中庸熟
포틀랜드 시멘트나 슬래그나 良質의 포조란 混
合材 등을 混合한 混合시멘트가 효과적이다. 시
멘트의 成分으로서는 C₃A의 量을 적게하는 것
이 ettringite의 生成에 의한 膨脹파괴현상을 방
지하게 되나 C₃A의 一部는 鹽化物과 化合하여
Friedel 鹽을 生成, 鹽化物를 固定시켜 內部까지
의 浸透를 방지하므로 C₃A 量을 아주 적게하는

것이 바람직한 것은 아니다.

(2) 骨 材

일반적인 콘크리트에서 耐久性에 미치는 骨材의 品質이 미치는 영향은 매우 크다. 특히 알칼리骨材反應과 骨材와 海水와의 反應에 양호한 骨材를 선별 사용해야 한다.

(3) 混和劑

凍結融解作用을 받는 地域에서는 潮汐帶 윗부
분의 콘크리트에 AE劑의 사용이 좋은 효과를
보여주고 있다. 일반적으로 AE劑나 減水劑를
混和함으로써 workability를 향상시켜 국부적
으로 결합이 없는 均質한 콘크리트體를 만들고,
水密性을 향상시키며 따라서 黃酸鹽의 침투를
억제할 수 있을 것이다.

(4) 콘크리트의 配合과 施工

配合과 耐海水性과의 관계는 構造物 材料의
種類, 海水作用의 相違, 凍結融解作用의 有無,
시멘트의 種類와 品質 등에 따라 다르다. 施工에
있어서도 海水에 대한 抵抗性을 높이고 內部鋼
材의 腐蝕因子의 침투를 억제하기 위해서는 材
料分離 등이 일어나지 않도록 적합한 材料와 配
合設計에 따른 workable한 콘크리트를 사용하여
打設하고 충분한 養生을 할 필요가 있다.

3. 結 論

以上에서 기술한 바와 같이 海洋시멘트의 開
發이라 하는 問題는 매우 복잡하고 어려운 것
이다. 올바른 試驗이나 研究도 10年, 20年, 50
年의 長期間에 걸친 多각적인 결과를 종합함으
로써만 어느 基準에 합당한 材料를 찾아낼 수
있을 것이다.

世界的인 추세나 우리나라 자체로서의 필요
성에 따라서도 이 海洋시멘트 開發이란 問題에
좀더 뜻을 모아 깊이 파고들어야 할 것이다.

〈參 考 文 獻〉

- 關 博・大友忠典, “콘크리트技術選書6” (海洋
콘크리트・水中콘크리트), pp. 27~41, 山海堂,
東京(1982).

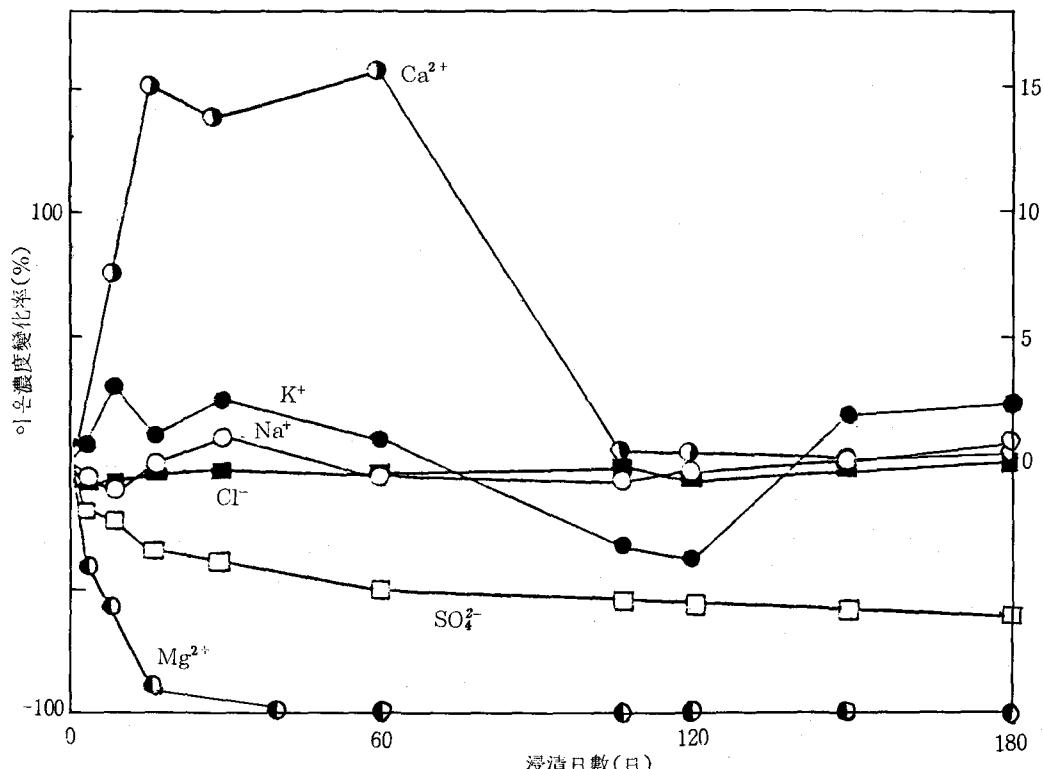


Fig. 3. 3倍濃度人工海水의 이온濃度變化

- 2) Katharine Mather "Factors Affecting Sulfate Resistance of Mortars", 7th Int. Symp. Clem. Cem. Paris, 4, 580-585 (1980).
- 3) S. Chatterji, "Mechanism of Sulfate Expansion", 7th Int. Symp. Clem. Cem. Paris, 4, 586-591 (1980).
- 4) C. Samanta & M. K. Chattajee, "Sulfate Resistance of Portland-Pozzolanic Cements in Relation to Strength", Cen. & Conc. Res. 12, 726-734 (1982).
- 5) 小林和一, 岡林茂生, 片岡信裕, "各種セメントの耐硫酸性に関する研究", セ技年報, 28, 116~120 (1974).
- 6) 牛山宏隆, 岩倉博之, 福永敏宏, "セメント硬化体中における硫酸根の擴散", セ技年報, 30, 77~81 (1976).
- 7) 申道詰, 宋泰雄, 韓基成, 崔相紹, "セメント硬化体中のイオン擴散", セ技年報, 28, 58~61 (1974).
- Soc. 24, 77~85 (1987).
- 8) 김태현, 최상호, 한기성, "슬래그-규산질 미분말을 함유하는 시멘트 경화체 중에서의 이온의 확산(II) SO₄²⁻ 이온의 확산", Jour. Kor. Cer. Soc. (투고 중).
- 9) H. G. Midgley & J. M. Illston, "Effect of Chloride Penetration on the Properties of Hardened Cement Pastes", 7th Int. Symp. Clem. Cem., Paris, 3, VII-101-103 (1980).
- 10) H. G. Smolczyk, "Chemical reactions of Strong Chloride-Solutions with Concrete", 5th Int. Symp. Clem. Cem. Tokyo, 3, 274-280 (1968).
- 11) P. Lambert, C. L. Page & N. R. Short "Pore Solution Chemistry of the Hydrated system Tricalcium Silicate/Sodium Chloride/Water, Cem & Conc. Res. 15, 675-680 (1985).
- 12) 近藤連一, 佐竹実, 牛山宏隆, "セメント硬化体中のイオン擴散", セ技年報, 28, 58~61 (1974).