

## 혼합재를 사용한 시멘트경화체의 해수 중에서의 동결융해 저항성

이양수·김정환·최상훈\*·한기성

인하대학교 무기재료공학과

\*한양대학교 무기재료공학과

(1990년 4월 4일 접수)

---

### Freezing and Thawing Resistance of Hardened Cement Paste Containing Blending Materials in the Sea Water

Yang-Soo Lee, Jung-Hwan Kim, Sang-Heul Choi\* and Ki-Sung Han

Dept. of Ceramic Eng., Inha Univ.

\*Dept. of Inorg. Mat. Eng., Hanyang Univ.

(Received April 4, 1990)

#### 요 약

Slag, 규조토, fly ash 등의 혼합재와 공기연행제 및 고성능감수제 등의 혼화제를 사용함으로써 시멘트경화체의 해수 중에서의 동결융해 저항성을 향상시키코자 하였다.

시멘트경화체는 혼합재의 잠재수경성 발현 및 포졸란반응에 의하여 조직이 치밀화 되었고, 혼합재와 혼화제의 영향으로 동결융해 저항성이 향상되었다. 혼합재를 사용함으로써 시멘트중의  $C_3A$ 의 함량이 상대적으로 감소되어 해수나  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ 이온의 침투가 억제되고 팽창성 ettringite의 생성량이 감소되어 동결융해 저항성이 향상되는 것으로 생각되며, 특히 slag 40% 혼합시 저항성은 가장 현저하였다.

#### ABSTRACT

In this study, the freezing and thawing resistance in sea-water of hardened cement paste was investigated by adding slag, diatomaceous earth and fly ash as blending materials and air entraining agent and superplasticizer as admixtures to the cement paste.

The structure of hardened cement paste was densified by potential hydraulic properties and pozzolan reactivities of materials and the freezing and thawing resistance of the paste was improved with the effect blending materials and admixtures.

As the blending materials were added to the paste, the quantity of  $C_3A$  was relatively reduced and the formation of expansive ettringite was suppressed to decrease the penetration of sea-water or  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  ion, and then freeze-thaw resistance was enhanced. Particularly, when 40% of slag was mixed, the resistance was excellent.

## 1. 서 론

콘크리트 구조물의 열화는 염화물에 의한 화학적인 작용과 동결융해에 의한 물리적인 반복작용을 동시에 받을 때 더욱 심하게 나타나고 크게 표면의 박리현상(*scaling*)과 내부조직의 이완현상으로 나누어 생각할 수 있다. 전자는 콘크리트의 단면 손실을 의미하고 후자는 강도의 저하를 의미한다

Verbeck 등<sup>1)</sup>은 해빙제와 동결융해작용에 의한 콘크리트 포장의 *scaling* 열화를 취급하였고 해수와 동결융해작용에 의한 콘크리트의 표면박리에 관한 연구가 많이 진행되었다<sup>2-4)</sup>. 특히 佐伯等<sup>5)</sup>은 콘크리트 표층부의 역학적인 특성의 척도로서 표층강도를 이용하여 시멘트의 종류 및 세골재의 영향에 대하여 검토하였다.

최근에는 일본에서의 연구가 활발하며, 특히 藤井 등은 시멘트 경화체를 대상으로 *scaling* 열화에 미치는 초기수분, 연행공기, 염소이온, 냉각 최저온도의 영향<sup>6)</sup>, 건조의 영향<sup>6)</sup> 등을 미세구조의 변화와 연관하여 구명하였다. 이때 각종 염분용액에 침지한 경화 시멘트 페이스트의 동결온도, 동결수량 및 용해온도를 DTA에 의하여 또한 동결융해작용시 팽창 수축거동을 TMA에 의해 측정하고 염화물의 영향과 상호 관련하여 검토하였다<sup>7)</sup>.

大和<sup>8)</sup> 등은 해수중에 함유된 염분량에 따른 콘크리트의 동결융해 저항성을 검토하였다.

한냉지방의 해양구조물이나 각종 해안공사에서 영향을 받는 구조물 또는 저울철에 해빙을 위해 살포하는 염화칼슘의 영향을 받는 콘크리트 포장도로 등은 이와 같은 염화물의 작용과 동결융해작용을 동시에 받는 예라고 할 수 있으며, 따라서 내구성이 우수한 경화체의 개발은 공학적인 면에서 뿐만 아니라 경제적인 면에서도 중요한 점이라고 할 수 있다. 최근까지는 거의 보통포틀랜드시멘트를 대상으로 하여 연구되었을 뿐 혼합재를 사용하여 해수중에서 동결융해 시험한 경우는 거의 연구된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 시멘트 페이스트 내지는 모르터를 대상으로 slag, 규조토, fly ash 등의 혼합재를 혼합함으로써 보다 다각적이고 기초적으로 동결융해저항성 및 내해수성 등의 내구성에 미치는 영향을 검토하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 출발원료

시멘트는 시판되는 I종 보통포틀랜드시멘트(Blaine 3400cm<sup>2</sup>/g)를 사용하고 혼화제로서 공기연행제(이하 AE제라 함) 및 고성능감수제(이하 SP라 함)를, 혼합재료로서는 slag, 규조토 및 fly ash를 사용하였다.

AE제는 비중 1.19의 음이온성 알콜유도체이며, SP는 비중 1.21의 나프탈린계(sulfonate naphthalene formaldehyde condensate)의 암갈색 액체이다.

Slag는 포항제철에서 부산되고 있는 고로수쇄 slag를 Blaine 비표면적 5190cm<sup>2</sup>/g으로 분쇄하여 사용하였으며 규조토는 포항지방의 것을 74μm 체를 통과하도록 분쇄하여 사용하였고, fly ash는 시중에 판매되고 있는 것을 사용하였다. 이들 각 출발물질의 조성과 성능은 전보<sup>10)</sup>에 표시하였다.

### 2.2. 시편의 제조

Table 1에 표시된 바와 같이 I종 보통포틀랜드시멘트에 혼화제인 AE제와 SP, 혼합제인 slag, 규조토, fly ash를 여러가지 비율로 혼합하여 조제한 후 일정 유동도가 되도록 물/고체비(W/S ratio)를 정하여 혼련한 다음 동결융해 시험용 시편을 5×5×20cm의 금속제 몰드에 주입 성형하였다.

상온(25±3℃)에서 1일간 습공양생하고 탈형하여 일정 기간 수중양생한 것을 시편으로 하여 해수중에서 동결융해시험을 실시하였다. 동결융해 시험용 침지액은 인공해수로 하였으며 화학성분을 Table 2에 표시하였다.

### 2.3. 동결융해시험 및 해수침지시험

2.2.항에서 제작한 시편을 0 cycle로 하여 ASTM C 666에 준하여 동결융해시험을 실시하였다.

동결융해시험기 chamber의 rubber mold 내에 물대신 ASTM D1141에 따른 농도의 2배에 해당되는 인공해수에 침지시켜 동결융해시험을 실시하였다.

시편의 내부온도는 -18~5℃를 1 cycle로 하여 자동적으로 변화되도록 제어하고 1 cycle당 소요되는 시간은 약 3~4시간이었다.

동결융해시험은 300cycle까지 또는 상대동탄성계수의 값이 60%이하가 될 때까지 계속 실시하였으며 30 cycle마다 시편을 꺼내어 동탄성계수, 길이, 중량변화를 등을 측정하였고 XRD로 수화생성물의 변화를 분석하였다.

### 2.4. 상대동탄성계수 측정

상대동탄성계수는 KSF 2437에 따라 500~10000Hz의 범위로 진동하는 구동단자를 돌려주어 그때의 공명진동주파수를 측정하여 계산하였다.

Table 1. Mix Proportions of Specimens.

Series	No.	Species	Cement (OPC)	Admixture		Blending materials			W/S	Remarks
				AE	SP	Slag	Diato earth	F.a		
I	1	P	100	-	-	-	-	-	0.40	curing time : 56 days  immersed liquid : S
	2		100	0.05	-	-	-	-	0.40	
	3		80			20	-	-	0.40	
	4		60			40	-	-	0.40	
	5		90			-	10	-	0.40	
	6		80			-	20	-	0.41	
	7		90			-	-	10	0.42	
	8		80			-	-	20	0.44	
II	1	M	100			-	-	-	-	-
	2		100	0.05	2.0	-	-	-	0.40	
	3		80			20	-	-	0.41	
	4		60			40	-	-	0.41	
	5		90			-	10	-	0.40	
	6		80			-	20	-	0.39	
	7		90			-	-	10	0.41	
	8		80			-	-	20	0.43	

P : Paste specimen, M Mortar specimen, AE : Air Entraining agent, SP Superplasticizer, S : Art seawater  
F.a. : Fly ash

Table 2. Chemical Composition of Artificial Seawater.

Compound	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CaCl <sub>2</sub>	KCl
Concentration (g/l)	24.53	5.20	4.09	1.16	0.695

동결융해를 받지 않을 때(0 cycle)의 가로 1차 진동주파수 ( $f_0$ ), 동결융해 n cycle 후의 가로 1차 진동주파수 ( $f_n$ )를 측정하여 n cycle 후의 상대동탄성계수  $P_n$ 를 구하였다.

$$P_n = (f_n/f_0)^2 \times 100(\%)$$

또한, 상대동탄성계수의 값이 60%이하가 되거나 시험이 끝날 때의 cycle의 수를 N, 동결융해에 노출이 끝날 때의 cycle의 수(본 시험에서는 300cycle)를 M이라 하면 내구성지수(durability factor)DF는

$$DF = P_n N / M$$

으로 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 상대동탄성 계수

각 시편을 2배 농도의 인공해수 중에서 동결융해 시켰을 때의 상대동탄성계수의 변화를 Fig.1에 나타내었다. 전체적으로 동결융해작용과 해수중의 침식성 음이온( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  등)에 의한 침식작용을 동시에 받는 경우가 동결융해 작용만을 받는 경우인 전보<sup>10)</sup>보다 더 큰 열화를 나타내었으며 특히 I-1, II-1의 저하가 현저하였다. 이것은 해수가 capillary pore를 통하여 경화체 내부로 침투하여 팽창압과 동시에 경화체 중의  $C_3A$ 와 해수중의  $SO_4^{2-}$ 이온과의 화학반응으로 생긴 ettringite의 팽창으로 조직이 이완되어 그 열화가 가속화되는 것으로 생각된다.

두 계열 다같이 구조도와 fly ash를 혼합한 시편(I, II-5~8)이 혼합하지 않은 시편보다 담수중에서는 낮은 내구성을 보이지만<sup>10)</sup> 해수중에서는 조금 우수한 내구성을 나타내고 있다. 이것은 시멘트 대신 치환 혼합된 이들 혼합재가 시멘트중의  $C_3A$ 의 양을 상대적으로 줄여주어서 해수와의 화학반응 생성물인 팽창성 ettringite의 생성을 억제하기 때문이다.

Series I의 56일 양생시편과 Series II의 28일 양생시편에 대하여 담수와 해수중에서 동결융해 시험한 앞의 결

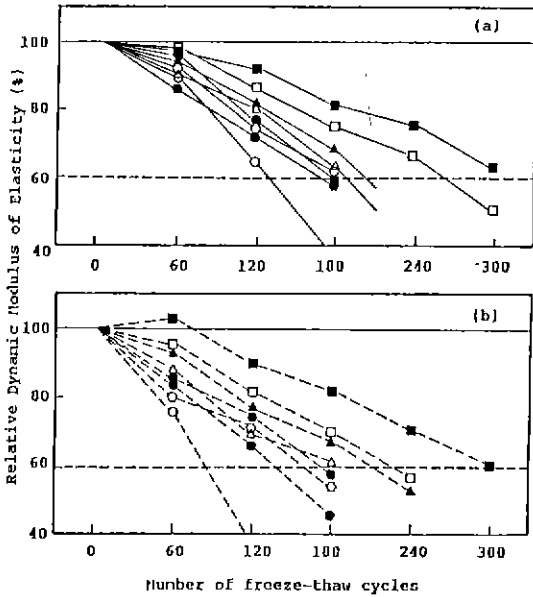


Fig. 1. Relative dynamic modulus of elasticity of specimens subjected to freezing and thawing in seawater.

- (a) ○ I-1 ● I-2 □ I-3 ■ I-4 △ I-5 ○ I-6 ● I-7 ○ I-8  
 (b) ○ II-1 ● II-2 □ II-3 ■ II-4 △ II-5 ○ II-6 ● II-7 ○ II-8

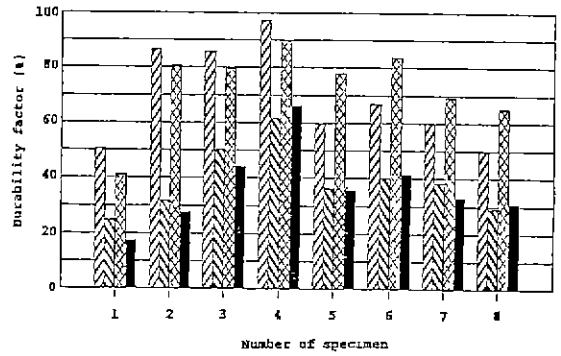


Fig. 2. Durability factor of specimens (series I, II) subjected to freezing and thawing in water (W) and seawater (S).

- ▨ I-56-W ▩ I-56-S ▤ II-28-W ■ II-28-S

과를 종합해서 Fig. 2에 내구성지수(durability factor)로서 나타내었다. 전보의 결과(담수 (W) 중에서의 동결융해시험)와 비교해 놓았다.

plain 시편인 I, II-1의 경우 그 열화는 현저하였으며 slag 40% 첨가시편인 I, II-4의 경우 담수와 해수중에서 모두 가장 좋은 내동결융해성을 나타내었다. 규조토와 fly ash를 혼합한 I, II-5~8이 혼화제만을 첨가한 plain 시

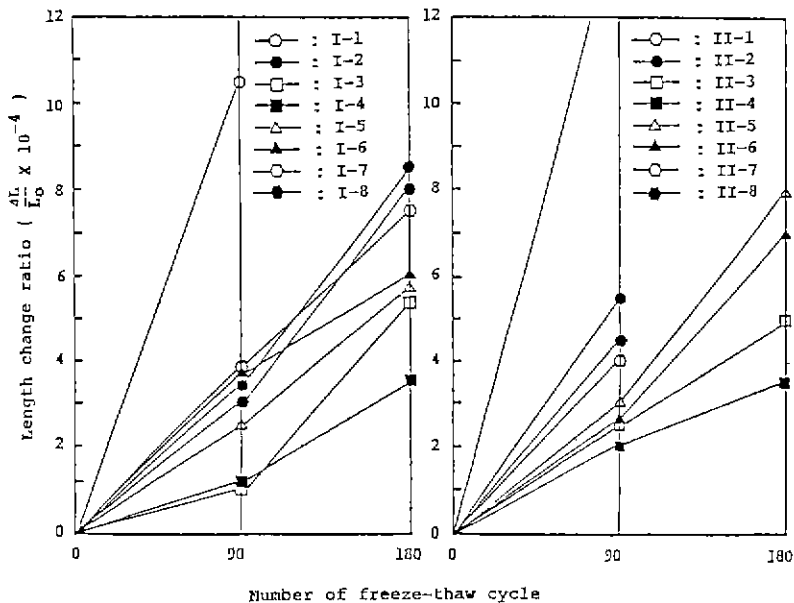


Fig. 3. Residual length change of specimens(series I, II) subjected to 90 and 180 cycles of freezing and thawing in seawater.

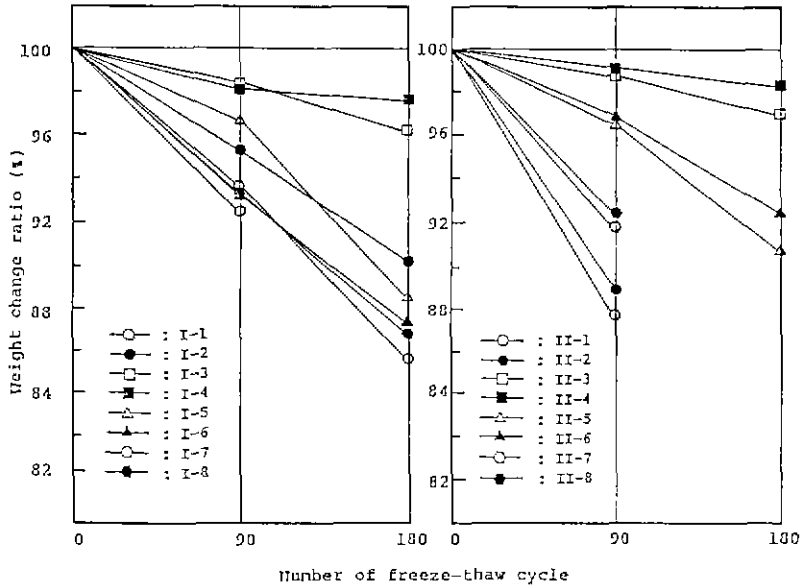


Fig. 4. Weight change ratio of specimens subjected to 90 and 180 cycles of freezing and thawing in seawater.

편인 I, II-2보다 해수중에서의 내구성 향상효과를 볼 수 있었다. 또한 series I 과 II를 직접 비교할 수는 없으나 양생기간의 큰 차이에도 불구하고 별 차이가 없고 구조도 첨가의 경우는 series II가 I보다 오히려 우수한 내구성을 보이고 있는 것은 SP에 의한 감수효과 뿐만 아니라 골재가 팽창흡수역할을 했기 때문이라 생각된다.

### 3.2. 길이변화율

시멘트 경화체가 해수중에서 동결융해를 받으면 공명진동 주파수의 감소가 나타나며 이것의 주된 원인은 조직의 팽창으로 인한 이완현상 때문이다. 이와 같은 조직의 팽창의 정도를 알아보기 위하여 동결융해 cycle의 수가 증가함에 따른 길이변화율을 측정하여 Fig. 3에 나타내었다.

앞의 상대동탄성계수의 값의 변화와 거의 비슷한 결과를 보여주고 있다. 즉 미립의 잠재수경성 물질인 slag를 혼합한 I, II-3, 4의 경우  $C_3A$ 의 상대적 감소와 조직의 치밀화로 체적의 안정성을 볼 수 있는 반면 아무런 혼합재를 첨가하지 않은 시편은 커다란 팽창을 보여주고 있다.

### 3.3. 중량변화율

시편 외부의 온도변화에 따라 시편 내외부의 온도차이로 인한 표면의 박리(scaling)현상이 나타난다. 이때 박리되어 떨어져 나가는 양을 중량의 변화율로써 측정하여 나타내었다(Fig. 4).

상대동탄성계수의 변화나 길이변화의 결과와 큰 차이를

나타내지는 않았지만 paste의 경우가 mortar의 경우보다 더 심하게 중량이 감소되는 것을 볼 수 있었다.

### 3.4. X-선 회절분석

이와 같이 시멘트 경화체가 인공해수 중에서 동결융해를 받을 경우 각종 시멘트 경화체의 팽창이 전체적으로 담수 중에서의 것보다 큰 것은 수분의 침투로 인한 물리적인 팽창 뿐만 아니라 시멘트 페이스트 중의  $C_3A$ 와 해수 중의  $SO_4^{2-}$ 이온이 반응하여 ettringite( $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ )를 생성하는 화학적인 반응에 의한 팽창이 동시에 작용한 것으로 생각되며 이것을 확인하기 위하여 X-선 회절분석을 한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 여기서 표시한 것들은 plain 시편인 I-1에 대하여 0, 90, 180cycle을 받은 후의 X-선 회절도이다 동결융해 cycle이 경과함에 따라 ettringite의 생성량은 증가하는 반면 Fridel's salt의 양은 증가하다가 감소하고 있다.

$Cl^-$ 이온과  $SO_4^{2-}$ 이온이 공존하는 인공해수 중에서는 시멘트 paste 내부로  $Cl^-$ 이온의 확산이  $SO_4^{2-}$ 이온의 그것보다 빠르며<sup>11)</sup>, 침지 초기(본 실험에서는 초기 동결융해 cycle)에 있어서  $Cl^-$ 이온의 침투에 따라 fridel's salt( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ )가 생성되어  $Cl^-$ 이온을 내부에 고정시키다가 침지시간이 지남에 따라(동결융해 cycle의 수가 증가함에 따라) fridel's salt가  $SO_4^{2-}$ 이온과 반응하여 ettringite를 생성해서<sup>12)</sup> 그 생성량은 계속 증

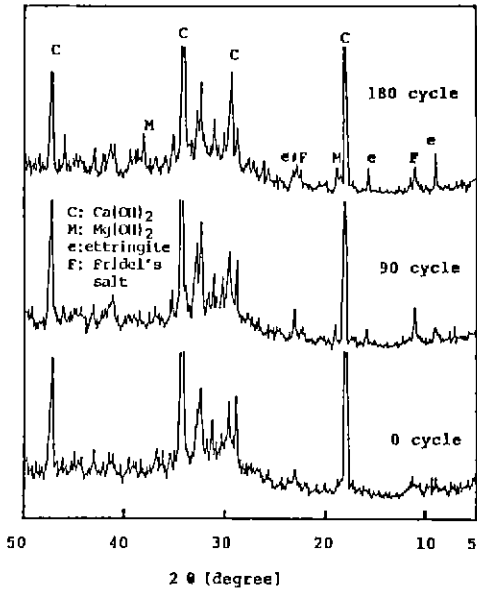


Fig.5. XRD patterns of specimen number I-1 subjected to freezing and thawing in seawater with various cycles.

가하고 상대적으로 fridel's salt의 생성량이 감소하게 된다.

이것으로부터 시편 I-1의 내구성이 현저히 저하하는 것은 해수의 침투로 인한 해수 자체의 팽창과 아울러 C<sub>s</sub>A의 반응생성물인 ettringite의 팽창에 의한 것이라는 것을 알 수 있었다.

Fig.6에는 series I의 시편에 대하여 해수중에서 동결융해 180cycle을 받은 경우의 X-선 회절도를 표시하였다. 전 시편에 걸쳐 ettringite와 Fridel's salt가 모두 보이나 혼합재를 혼합한 경우가 혼합하지 않은 경우보다 C<sub>s</sub>A의 양이 상대적으로 적기 때문에 ettringite의 생성량이 적은 것을 알 수 있었으며 특히 동결융해저항성이 가장 좋은 시편인 I-4의 경우 ettringite의 생성은 거의 없이 Fridel's salt가 많이 생성되어 침식성 음이온의 침투를 억제하고 있음을 알 수 있었다.

### 3.5. 주사전자 현미경의 관찰

Fig.7은 56일간의 양생을 거친 후 동결융해를 받은 series I의 파단면에 대한 주사전자 현미경 사진의 예이다. (a)는 혼화제와 혼합재를 혼합하지 않은 plain 시편 I-1이 해수중에서 180cycle의 동결융해를 받은 후의 파단면으로서 CSH 수화물이 입상화하고 있으며 이것은 해

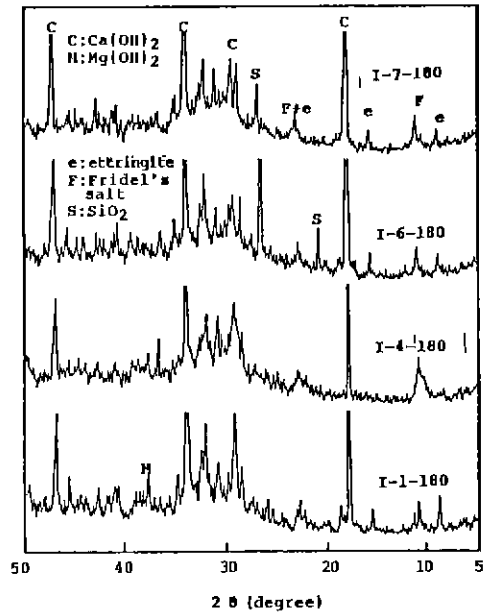


Fig.6. XRD patterns of specimens (series I) subjected to 180 freezing and thawing cycles in seawater.

수중에서 동결융해를 받을 경우의 특징<sup>9)</sup>이라고 할 수 있다. (b)는 모든 시편에서 관찰될 수 있는 전형적인 capillary pore를 나타내고 있으며, 여기서는 slag 20% 혼합시편인 I-3이 해수중에서 90cycle의 동결융해를 받은 후의 내부조직이다. 이 capillary pore를 통하여 해수가 침투하고 침수된 해수가 동결하면서 팽창하여 내부에 microcrack을 형성하는 등 조직전체를 이완시킨다고 할 수 있다. (c)는 slag 40% 혼합 시편인 I-4가 해수중에서 180cycle을 받은 경우로서 slag입자가 pozzolan 반응에 의해 CSH로 변하여 치밀한 조직을 형성하고 있음을 볼 수 있다. 이와 같은 치밀한 조직때문에 해수의 침투가 어려워지고 따라서 해수중에서의 동결융해저항성이 우수하다고 생각한다. (d)는 규조토 20% 혼합 시편인 I-6이 해수중에서 180cycle의 동결융해를 받아서 내부조직에 microcrack이 발생한 상태를 보여주고 있고 이것은 앞의 (b)에서 보인 capillary pore를 통하여 침투된 해수가 팽창하여 발생된 것으로 생각한다. 이와 같은 microcrack은 거의 모든 시편에서 관찰되었다.

(e)는 fly ash 혼합 시편인 I-8이 56일간의 양생을 거친 후의 내부조직으로서 오랜 기간의 양생기간에도 불구

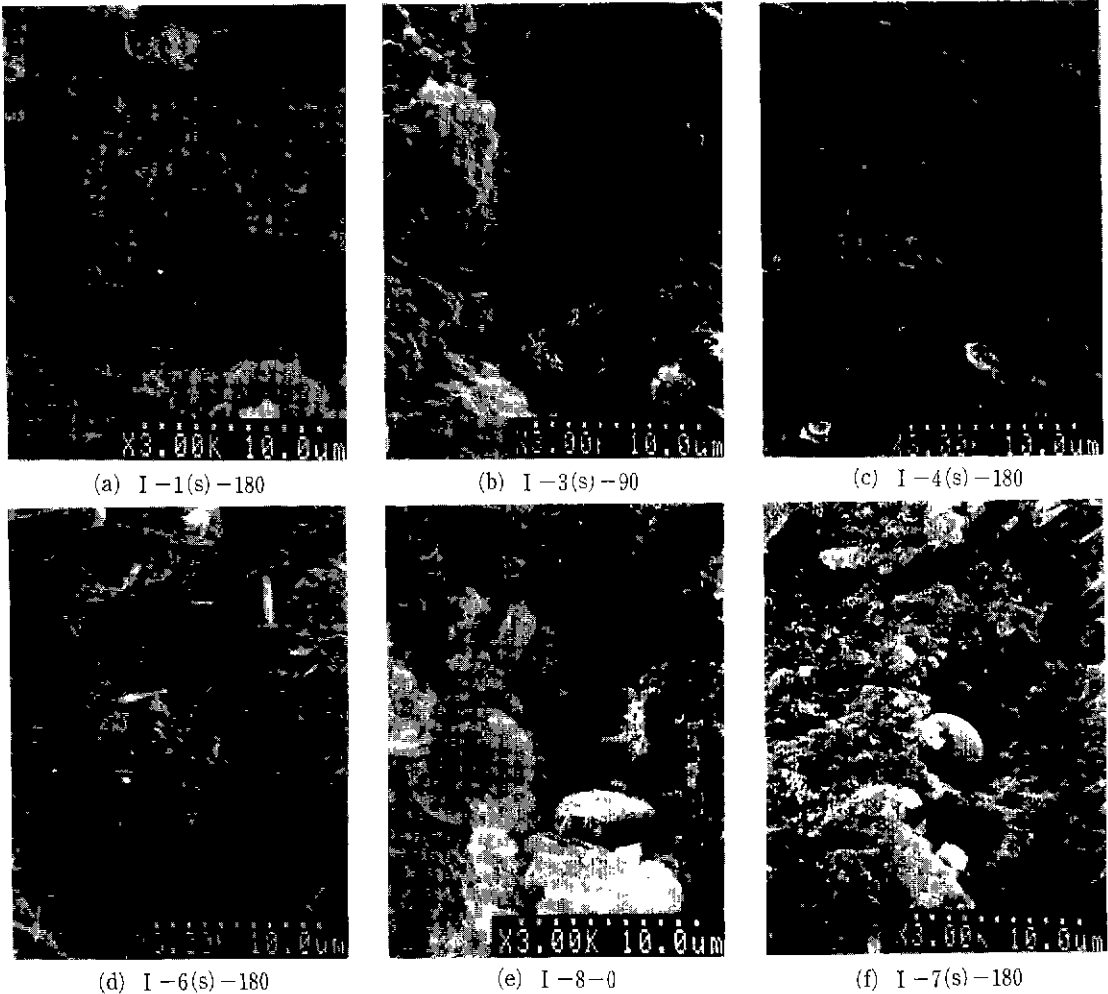


Fig.7. Scanning electron micrographs of the specimens subjected to 180 cycles of freezing and thawing after curing for 56 days(except (b), (e) specimen).

하고 아직도 미반응 fly ash가 관찰되고 있으며 치밀하지 못한 조직을 나타내고 있다 (f)는 fly ash 혼합 시편인 I-7이 해수중에서 180cycle의 동결융해를 받은 후의 파 단면 사진으로서 아직도 미반응 fly ash 입자를 볼 수 있으며, 이것이 내구성 저하의 source로서 작용하고 있다고 생각되며 따라서 fly ash 입자를 미세화 시키는 것이 바람 직한 것으로 생각한다.

#### 4. 결 론

cement paste와 mortar에 공기연행제 및 고성능감수

제의 혼화제와 slag, 규조토 및 fly ash 등의 혼합재를 혼합했을 때 동결융해저항성 및 내해수성을 검토해 본 결론 은 다음과 같다.

1) 시멘트에 slag, 규조토, fly ash 등의 혼합재를 치환 혼합한 시편의 경우가 혼합하지 않은 경우보다 더 우수한 내구성을 보였으며, 이들 중 slag 40%를 혼합한 시편의 경우가 특히 우수하였다.

2) 혼합재를 혼합한 경우 pozzolan 반응에 의한 조직의 치밀화로 해수의 침투가 억제되고  $C_3A$  량의 상대적 감소로 팽창성 ettringite의 생성량이 저하되고 Fridel's salt가 많이 생성되어 침식성 음이온의 침투를 억제하고 있음

을 알 수 있었다.

3) Mortar 시편이 paste 시편보다 더 우수한 내구성을 보였으며 세골재가 동결융해에 의한 팽창을 흡수했다는 것을 알 수 있었다.

## REFERENCES

1. G.J. Verbeck, P. Klieger, "Studies of Salt Scaling of Concrete," HRB Bulletin 150 (1956).
2. 林正道, "寒冷地の海岸コンクリートと構造物の表面剝離について," *セメント技術年報*, **34**, 310 (1980).
3. 佐伯 昇, 高田宣之, 藤田賀夫, "混合セメントを用いた海岸コンクリートの東害による劣化についての 2,3 の實驗," *セメント技術年報*, **35**, 321 (1981).
4. T. Fujii, Y. Fujita, "Influence of Chloride on Freeze-Thaw Deterioration of Hardened Cement Pastes," *土木學會論文報告集*, No. 343, 209-217 (1984).
5. 藤井 卓, "鹽化物の作用をうけるセメントペーストの凍結融解劣化," *セメント技術年報*, **36**, 345, (1982).
6. 藤井 卓, "鹽化物の作用をうける硬化セメントペーストの凍結融解劣化に及ぼす乾燥の影響," *セメント技術年報*, **37**, 341 (1983).
7. 藤井 卓, 藤田賀夫, "凍結融解作用をうける硬化セメントペーストの膨脹收縮に及ぼす鹽化物の影響," *セメント技術年報*, **38**, 325 (1984).
8. 大和竹史, 添田政司, 江本幸雄, "鹽化物を含むコンクリートの凍結融解抵抗性," *セメント技術年報*, **39**, 126 (1985).
9. 藤井 卓, 藤田賀夫, "鹽分環境において凍結融解作用をうける硬化セメントペーストの強さ劣化," *セメント技術年報*, **40**, 95 (1986).
10. 이양수, 최상훈, 한기성, "혼합재를 사용한 시멘트경화체의 동결융해 내구성," *요업학회지(현재 투고중)*.
11. 김태현, 최상훈, 한기성, "슬래그-규산질 미분말을 함유하는 시멘트 경화체 중에서의 이온의 확산 (II),  $SO_4^{2-}$  이온의 확산," *요업학회지*, **24** (4), 329-334 (1987).
12. 신도철, 송태웅, 최상훈, 한기성, "시멘트 클린커 광물의 수화에 미치는 해수성분의 영향 (II) 인공해수에서의 촉진실험," *요업학회지*, **25** (1), 15-20 (1988).