

## 시멘트 경화체의 해수침식에 의한 성능저하 및 저항성 평가

문한영<sup>1)\*</sup> · 이승태<sup>1)</sup> · 김홍삼<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>한양대학교

(2001년 1월 19일 원고접수, 2001년 3월 22일 심사완료)

### Evaluation on the Deterioration and Resistance of Cement Matrix due to Seawater Attack

Han-Young Moon<sup>1)\*</sup>, Seung-Tae Lee<sup>1)</sup>, and Hong-Sam Kim<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Dept. of Civil Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791, Korea

(Received January 19, 2001, Revised March 22, 2001)

#### ABSTRACT

Immersion tests with artificial seawater were carried out to investigate the resistance to seawater attack of 5 types of cement matrices.

From the results of compressive strength and length change, it was found that blended cement mortars due to mineral admixtures, were superior to portland cement mortars with respect to the resistance to seawater attack. Moreover, XRD analysis indicated that the peak intensity ratio of low heat portland cement(LHC) paste, in portland cement pastes, had better results, and so did that of blended cement paste.

Pore volume of pastes by mercury intrusion porosimetry method demonstrated that total pore volume of ordinary portland cement(OPC) paste had a remarkable increase comparing with that of other pastes. In case of immersion of artificial seawater, the use of ground granulated blast-furnace slag and fly ash, however, showed the beneficial effects of 56 % and 32 % in reduction of total pore volume, respectively.

**Keywords :** artificial seawater, compressive strength, length change, XRD analysis, pore volume

#### 1. 서 론

근래에 들어 서해대교 및 광안대교 등과 같은 초대형 콘크리트구조물이 해양환경하에 축조되면서 콘크리트 구조물의 내구성에 대한 관심이 매우 높아지고 있다.

콘크리트구조물이 해양환경하에 건설될 경우, 육상에서 건설되는 콘크리트구조물과는 달리 해풍, 조풍, 파도, 파랑 및 부유물질 등에 의한 물리적 작용, 해수 중의  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$  및  $Mg^{2+}$  이온 등에 의한 화학적 침식작용 및 동결융해의 반복작용과 같은 가혹한 환경조건의 영향을 받아 콘크리트구조물의 내구성능은 크게 저하된다. 뿐만 아니라 콘크리트 내부로 침투한 유해한 이온에 의하여 콘크리트 중에 묻혀있는 철근을 녹슬게 하여 균열을 발생시키며 그 정도에 따라 콘크리트구조물의 내하력을 크게 떨어뜨리는 결과를 초래하게 된다.

따라서, 해양환경하에 위치한 콘크리트구조물의 내구성 저하를 억제하기 위한 일련의 연구가 많은 연구자들에 의

하여 활발히 수행되고 있다<sup>1~4)</sup>.

일본의 경우, 내해수성 시멘트의 선정을 위한 오랜 연구 성과를 바탕으로 1991년에 제정된 콘크리트표준시방서의 해양콘크리트편에서<sup>5)</sup> 해양환경하에 적합한 시멘트로써 중용열포틀랜드시멘트, 고로슬래그시멘트 및 플라이애시멘트 등과 같은 혼합시멘트를 적극 추천하고 있는 실정이다. 한편 미국의 경우, ACI Building Code(1995)에서는<sup>6)</sup> 황산염 노출환경에서 해수조건을 보통(moderate)으로 분류하였으며, 적절한 시멘트로서 중용열포틀랜드시멘트 및 고로슬래그시멘트 등을 사용하도록 추천하고 있으며, 오랜기간 콘크리트를 해수에 침지한 실험을 통하여  $C_3A$ 량의 저감과 콘크리트의 해수침식에 대한 저항성이 반드시 비례하지 않는다는 연구결과도 보고하고 있다<sup>7)</sup>.

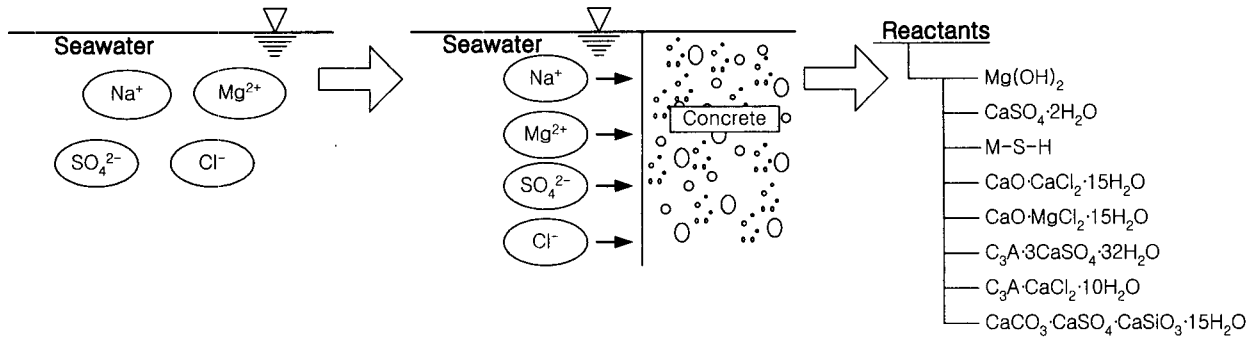
그런데, 우리 나라에서는 황산염 저항성이 우수하다고 알려진 내황산염포틀랜드시멘트를 내해수성이 우수한 시멘트로 주로 사용하여 왔으나, 1996년 개정된 콘크리트표준시방서의 해양콘크리트편에서<sup>8)</sup> 내황산염포틀랜드시멘트를 삭제하는 대신 중용열포틀랜드시멘트, 고로슬래그시멘트 및 플라이애시멘트를 추천하고 있다.

그러나, 1999년 건설교통부 제정 콘크리트구조설계기준

\* Corresponding author

Tel : 02-2290-0323 Fax : 02-2292-3356

E-mail : moon77@email.hanyang.ac.kr



(a) Ions related with seawater attack (b) Permeation of ions into concrete (c) Reactants due to seawater attack

Fig. 1 Schematic diagram on seawater attack of concrete

의 사용성 및 내구성편에서<sup>9)</sup> 해수조건을 가혹한(severe) 황산염 환경으로 잘못 분류함으로써 ACI Building Code<sup>6)</sup> 및 CEB<sup>10)</sup>와 상이할 뿐만 아니라, 콘크리트표준시방서의 내용과도 상충되는 오류라고 생각된다.

본 연구에서는 시멘트 경화체의 해수침식에 대한 저항성 향상을 위한 연구의 일환으로써 국내에서 제조되는 포틀랜드시멘트계 3종류와 포틀랜드시멘트를 플라이애시와 고로슬래그미분말로 혼합한 혼합시멘트계 2종류를 선정하여 2배농도 인공해수에 대한 저항성 실험을 실시하여 비교하였다. 또한 이들 5종류의 시멘트로 제조한 모르타르를 대상으로 2배농도 인공해수에 침지하여 재령 400일까지의 압축강도 및 재령 800일까지의 길이변화를 측정하여 시멘트 경화체의 성능저하의 정도를 평가하였다. 아울러 동일한 시멘트로 제조한 페이스트의 반응생성물 및 공극량을 각각 X-ray diffraction법 및 수은압입법으로 측정된 결과에 대하여 비교, 고찰하였다.

## 2. 시멘트 경화체의 해수침식 메커니즘

시멘트 경화체가 해수환경에 접할 경우 해수 중의 유해 이온들이 시멘트 경화체의 공극을 통하여 내부로 침투하게 된다. 시멘트 경화체 내부로 침투한 유해이온은 시멘트 수화물과 반응하여 반응생성물을 만들게 되며 이러한 반응생성물은 시멘트 경화체에 심각한 성능저하를 일으키는 원인이 되기도 한다. 일반적으로 해수에 존재하는 이온들이 시멘트 경화체 속으로 침투하는 속도는  $Cl^- > SO_4^{2-} > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$  의 순으로 빠르다고 알려져 있다.<sup>11)</sup> 그런데 해수 중의  $Cl^-$  이온은  $SO_4^{2-}$  이온(약 0.4% 정도)보다 시멘트 경화체 속으로 침투하는 속도가 빠르고 용존량도  $SO_4^{2-}$  이온의 약 10배 이상이므로 시멘트 경화체의 팽창을 유발하는 칼슘 옥시클로라이드와 같은 반응생성물을 형성하는  $Cl^-$  이온의 침식에 대하여 고려해야 한다는 연구결과도 있다.<sup>12,13)</sup>

또, Al-Amoudi 등에 의하면<sup>14)</sup> 해수환경은 황산염환경과는 달리  $SO_4^{2-}$  이온이  $Cl^-$  이온과 공존하기 때문에  $SO_4^{2-}$  이온이 시멘트 수화물과 반응하여 시멘트 경화체내에 생성되는 ettringite는  $Cl^-$  이온의 작용으로 비팽창성 결정으로 형성되므로 황산염침식으로 인한 성능저하는 그다지 크지 않다고 보고하고 있다.

해수 중의 이온들이 시멘트 경화체 속으로 침투하여 반응생성물을 형성하는 과정은 Fig. 1과 같다. 이 그림에서 알 수 있듯이 시멘트 경화체는 해수침식으로 인하여 brucite( $Mg(OH)_2$ ), gypsum( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), magnesium silicate hydrate(M-S-H), oxychloride hydrates( $3CaO \cdot MgCl_2 \cdot 15H_2O$ ,  $3CaO \cdot CaCl_2 \cdot 15H_2O$ ), ettringite( $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ), Friedel's salt( $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ ) 및 thaumasite( $CaCO_3 \cdot CaSO_4 \cdot CaSiO_3 \cdot 15H_2O$ ) 등과 같은 반응생성물이 형성된다. Giménez에 의하면<sup>15)</sup> 이러한 반응생성물 중  $Mg^{2+}$  이온에 의하여 생성되는 brucite, magnesium silicate hydrate 및 magnesium oxychloride는 시멘트 경화체 표면의 토포케미칼반응(topochemical reaction)<sup>16)</sup>으로 인하여 심각한 성능저하를 일으킬 수 있다고 한다.

따라서 많은 연구자들에 의하면<sup>16,17)</sup> 시멘트 경화체의 해수침식에 대한 저항성을 향상시키기 위한 방안이 제안되었으나, 일반적으로 콘크리트 조직구조의 밀실화가 그 주류를 이루고 있다.

## 3. 실험 개요

### 3.1 사용재료

(1) 시멘트 : 보통포틀랜드시멘트(이하 OPC로 약함), 저열포틀랜드시멘트(이하 LHC로 약함), 내황산염포틀랜드시멘트(이하 SRC로 약함), 내황산염포틀랜드시멘트에 플라이

주1) 시멘트수화물과 유해이온의 반응으로 인한 반응생성물이 고상의 시멘트 경화체 조직구조를 변화시키는 화학반응

에시(FA)를 20 % 혼합한 시멘트(이하 FAC로 약함) 및 보통포틀랜드시멘트 고로슬래그미분말(BFS)을 50 % 혼합한 시멘트(이하 SGC로 약함)를 사용하였으며 각 시멘트와 광물질혼화제의 화학성분과 물리적 성질 및 침지전 양생기간을 Table 1 및 Table 2에 나타내었으며, 포틀랜드시멘트의 광물조성은 Table 3과 같다.

(2) 잔골재 : KS L 5100의 주문진 향호리산 표준사를 사용하였다.

(3) 시험용액 : 인공해수는 ASTM D 1141에 준하여 Table 4와 같이 2배농도 인공해수(이하 인공해수로 약함)를 제조하였으며, 재령이 증가함에 따라 용액이 묽어지는 점을 고려하여 4주마다 새롭게 제조한 인공해수로 교체하여 사용하였다.

Table 1 Chemical composition of cements and mineral admixtures (Unit : %)

Types Items	OPC	LHC	SRC	FAC	SGC	FA	BFS
SiO <sub>2</sub>	20.2	25.4	22.6	29.2	28.0	57.6	33.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.8	4.0	3.8	8.4	11.2	25.5	15.2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.0	3.6	4.3	5.1	1.6	6.1	0.3
CaO	63.3	61.5	62.8	51.6	51.0	3.4	43.0
MgO	3.4	2.6	2.5	2.0	4.7	0.9	6.4
SO <sub>3</sub>	2.1	1.3	2.0	1.0	1.8	-	1.0
Ig.loss	1.2	1.2	1.2	1.9	0.9	4.3	0.1

Table 2 Physical properties of cements and precuring period

Items	Types	OPC	LHC	SRC	FAC	SGC
Specific gravity		3.13	3.17	3.18	2.96	3.01
Surface area (Blaine, cm <sup>2</sup> /g)		3,120	3,580	3,280	3,390	4,010
Setting time (hour:min.)	Initial	4:30	6:15	4:50	4:50	4:45
	Final	6:40	9:40	7:40	7:50	8:35
Compressive strength of mortar (kgf/cm <sup>2</sup> )	7 days	245	172	235	181	207
	28 days	422	328	415	323	378
	91 days	452	430	446	391	461
Precuring period (days)		7	11	6	9	7

Table 3 Mineralogical composition of portland cements (Unit : %)

Types Items	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
OPC	54.9	16.6	10.3	9.1
LHC	21.1	57.1	4.5	10.9
SRC	46.0	30.1	2.8	13.0

Table 4 Composition of 2 times concentrated artificial seawater (Unit : g/l)

NaCl	MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CaCl <sub>2</sub>	KCl
50.86	10.40	8.18	2.32	1.39

### 3.2 실험방법

(1) 페이스트의 XRD 분석 : 시멘트 페이스트 분말을 사용하여 RINT D/max 2500 (Rigaku)으로써 X선 회절분석을 실시하였으며, Peak intensity로서 반응생성물을 정량적으로 고찰하기 위하여 각 분말시료에 표준물질(TiO<sub>2</sub>)을 페이스트 분말 중량에 대하여 20 % 첨가하여 표준물질법으로 X선 회절분석도 실시하였다. 이때, XRD의 측정조건은 CuK $\alpha$ (Ni filter) : 30 kV, 20 mA, Scanning speed : 2° /min, 2 $\theta$ :5 ~ 60° 로 하였다.

(2) 페이스트의 미세공극 측정 : 시멘트 페이스트의 미세공극 크기분포를 측정하기 위하여 수은압입법(MIP : Mercury Intrusion Porosimetry)을 이용하여 측정하였다. 측정조건은 접촉각 130°, 최대압력 60,000 psi이며 이 때 수은의 표면장력은 485 dyne/cm였다.

(3) 모르타르의 압축강도 측정 : 표준배합한 모르타르를 압축강도가 200 kgf/cm<sup>2</sup> 이상 발현될 때까지 수중양생한 후 재령 400일간 인공해수에 침지하여 재령별 압축강도를 KS L 5105에 의하여 측정하였다.

(4) 모르타르의 길이변화 측정 : 2.5×2.5×28.5 cm의 길이변화용 모르타르 공시체를 제조하여 200 kgf/cm<sup>2</sup> 이상의 압축강도가 발현될 때까지 수중양생한 후, 재령 800일간 인공해수에 침지시켜 모르타르의 길이변화를 KS F 2424의 다이얼게이지 방법으로 측정하여 식 (1)로 계산하였다.

$$\Delta L(\%) = \frac{L_t - L_0}{L_0} \times 100 \quad (1)$$

여기서,  $\Delta L$  : 길이변화(%)

$L_t$  : 침지재령에서 모르타르의 길이

$L_0$  : 침지전 모르타르의 길이

### 3.3 시멘트 페이스트 및 모르타르의 배합

시멘트와 표준모래의 중량비 1 : 2.45, 물-시멘트비 48.5 %의 모르타르를 제조하여 압축강도가 200 kgf/cm<sup>2</sup> 이상 발현될 때까지 표준양생을 실시한 후, 압축강도측정용 공시체는 담수 및 인공해수 중에 재령 400일, 길이변화 측정용 공시체는 재령 800일까지 침지하였다. 한편 시멘트 페이스트 시험편도 물-시멘트비 48.5 %로 제조하였다.

## 4. 실험결과 및 고찰

### 4.1 해수침식에 의한 시멘트 경화체의 반응생성물

해수침식을 받은 시멘트 경화체의 반응생성물을 알아보기 위하여 5종류 시멘트 페이스트를 인공해수에 800일간 침지한 후의 XRD 분석결과를 나타낸 것이 Fig. 2 및 Fig. 3이다.

Fig. 2는 3종류 포틀랜드시멘트계 페이스트의 해수침식으로 인한 반응생성물의 XRD 분석결과를 나타낸 것으로서 페이스트의 종류에 관계없이  $SO_4^{2-}$  이온의 영향으로 ettringite 및 gypsum의 피크가 나타났으며  $Mg^{2+}$  이온과 시멘트 수화물의 반응으로 생성된 brucite의 피크도 관찰되었다. 또한 인공해수 중의  $Cl^-$  이온이 시멘트 경화체 속으로 침투하므로써 생성된 Friedel's salt도 확인할 수 있었다. 특히 OPC 페이스트의 portlandite 피크강도가 LHC 및 SRC 페이스트보다 크게 나타나므로써 재령 800일 이후 해수 중의 유해이온과 반응하여 성능저하 현상이 더 심화될 것으로 추정된다. 그러나  $C_2S$  함유량이 많은 LHC 페이스트의 경우, 수화반응으로 인하여 생성되는 C-S-H의 영향으로 OPC 및 SRC 페이스트보다 반응생성물의 피크강도가 다소 작게 나타남을 알 수 있었다.

한편 침지재령 800일에서 혼합시멘트계 페이스트의 XRD 분석결과를 나타낸 것이 Fig. 3으로서, 이 그림에서 알 수 있듯이 FAC 페이스트는 플라이애시를 혼합한 탓으로 ettringite 및 gypsum의 피크강도가 작게 나타났으며 SGC 페이스트의 경우 고로슬래그미분말을 혼합하여 사용하므로써 portlandite의 피크가 현저히 줄어들음을 알 수 있으나, Grattan-Bellew의 연구결과<sup>19)</sup>와 같이 해수의 작용으로 인한 thaumasite의 피크도 나타났음을 확인할 수 있었다.

이번에는 표준물질( $TiO_2$ )을 인공해수에 800일간 침지한 시멘트 페이스트의 분말 중량에 대하여 약 20% 혼합하여 측정된 XRD 분석결과를 표준물질의 피크강도에 대한 비(%)로써 나타낸 것이 Fig. 4이다. 이 그림으로 알 수 있듯이 수화생성물인 portlandite의 피크강도비가 OPC 페이스트의 경우 약 41% 정도인 반면 LHC( $C_2S = 57.1\%$ ) 페이스트의 피크강도비는 약 30% 정도로 나타났으며, 혼합시멘트계 페이스트의 피크강도비는 포틀랜드시멘트계 페이스트보다 대체로 작은 좋은 결과를 나타내었다.

한편  $Mg^{2+}$  이온과 시멘트 수화물인  $Ca(OH)_2$ 의 반응으로 생성된 brucite의 피크강도비는 SGC 페이스트가 가장 작게 나타나  $Mg^{2+}$  이온에 의한 침식이 적음을 알 수 있으며 OPC 페이스트의 경우는 모든 반응생성물의 피크강도비가 가장 크게 나타나 해수침식을 크게 받았음을 확인할 수 있었다.

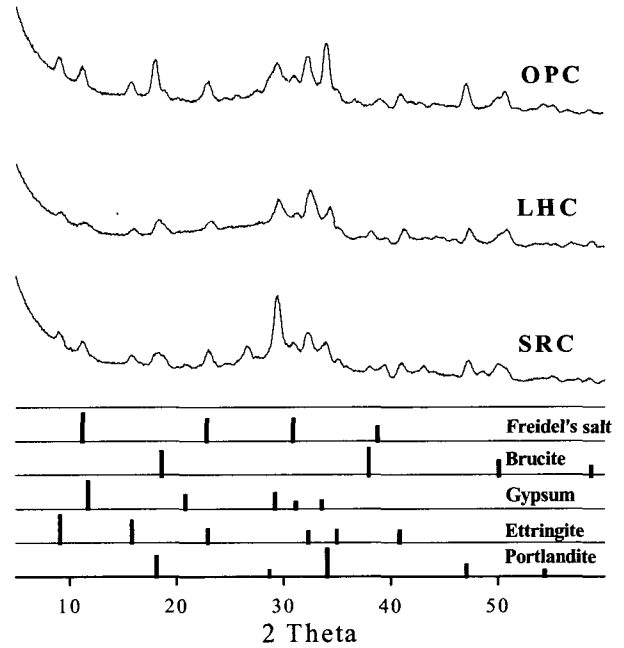


Fig. 2 XRD patterns of portland cement pastes immersed in artificial seawater

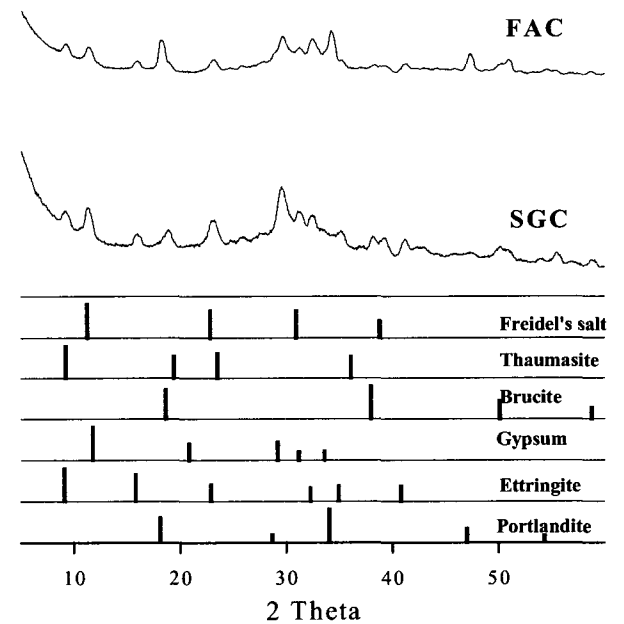


Fig. 3 XRD patterns of blended cement pastes immersed in artificial seawater

### 4.2 해수침식에 의한 시멘트 경화체의 공극변화

Suryavanshi, Goni 등에 의하면<sup>19,20)</sup> 시멘트 경화체가 유해환경에 놓일 경우 그 조직구조는 반응생성물질로 인하여 공극의 변화가 발생한다고 보고되고 있다. 그래서, 인공해수에 침지하기 전과 침지 후 800일 경과한 5종류의 시멘트 페이스트의 공극량의 변화에 대하여 수은압입법으로 측정된 결과를 정리한 것이 Table 5이다.

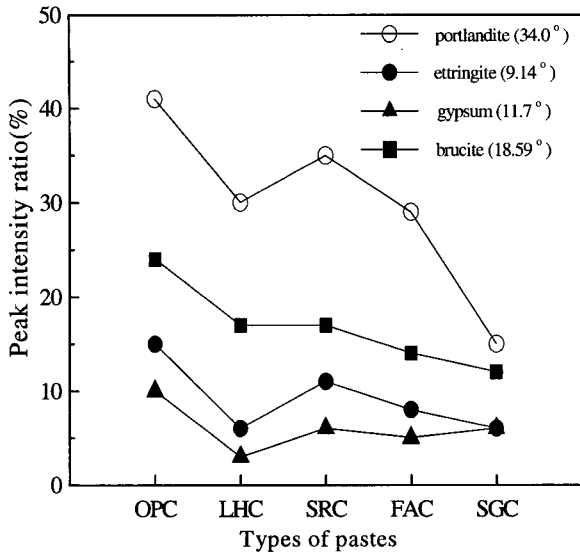


Fig. 4 Peak intensity ratio of pastes immersed in artificial seawater by XRD results

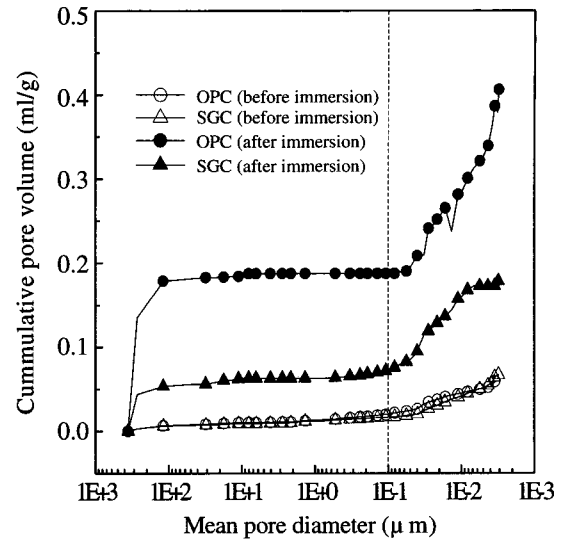


Fig. 6 Variation of pore volume of OPC and SGC pastes immersed in artificial seawater

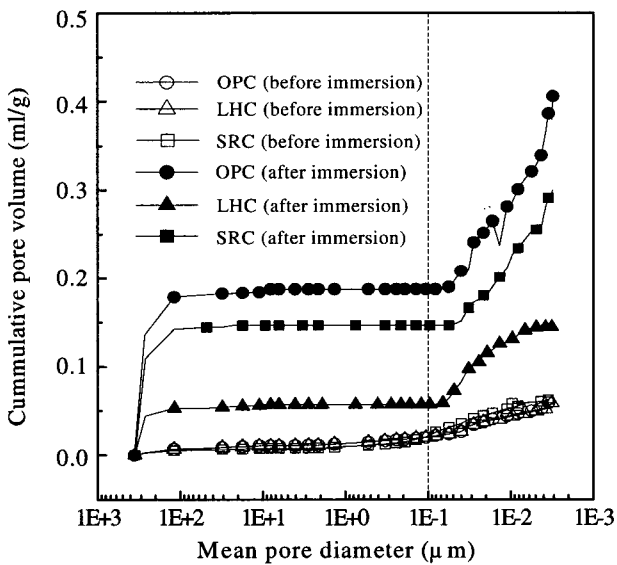


Fig. 5 Variation of pore volume of portland cement pastes immersed in artificial seawater

3종류 포틀랜드시멘트계 페이스트를 인공해수 중에 재령 800일간 침지한 시료와 침지 전 시료의 각각 총공극량 (Total pore volume)을 나타낸 것이 Fig. 5이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 침지 전 시료 3종류는 공극크기분포가 거의 동일한 반면 인공해수에 침지한 시료의 경우 해수의 침식으로 인하여 총공극량이 증가하였을 뿐만 아니라 시멘트 종류별 총공극량의 분포가 크게 상이하게 나타났다.

다시 말해서 침지재령 800일에서 OPC 페이스트의 총공극량은 LHC 및 SRC 페이스트의 각각 약 2.8배 및 약 1.4배 정도였으며, 이는 OPC의 C<sub>2</sub>S량이 LHC 및 SRC보다 상대적으로 적기 때문에 밀실한 조직구조를 가진 C-S-H가 적게 생성되어 공극량이 크게 나타났기 때문이라고 하는 Mehta의 연구내용<sup>21)</sup>과도 유사한 결과로 생각된다.

따라서 3종류 포틀랜드시멘트계 중에서는 LHC와 같이 수화반응시 C-S-H를 많이 생성할 수 있는 C<sub>2</sub>S성분이 많은 시멘트가 해수침식에 대한 저항성에서 유리하다고 판단된다.

한편 Fig. 6은 고로슬래그미분말을 혼합한 시멘트(SGC) 페이스트 시료를 인공해수 중에 재령 800일간 침지한 시

Table 5 Pore volume of pastes immersed in artificial seawater

Types	Items	Total pore volume (ml/g)		Pore volume over 0.1μm diameter (ml/g)	
		Before immersion	After 800 days of immersion	Before immersion	After 800 days of immersion
	OPC	0.0595 (100)	0.4060 (100)	0.0198 (100)	0.1875 (100)
	LHC	0.0646 (109)	0.1445 (36)	0.0186 (94)	0.0571 (30)
	SRC	0.0626 (105)	0.2995 (74)	0.0206 (104)	0.1466 (77)
	FAC	0.0486 (82)	0.2029 (50)	0.0159 (80)	0.0833 (44)
	SGC	0.0669 (112)	0.1783 (44)	0.0165 (83)	0.0714 (38)

( ) is the percentage of pore volume of other pastes to pore volume of OPC paste

료와 침지 전 시료의 각각 총공극량과 공극크기분포로 정리한 것이다.

이 그림에서 침지 전 시료 2종류의 공극크기분포는 Fig. 5와 거의 동일한 반면 인공해수에 침지한 시료의 경우 해수의 침식으로 인하여 SGC 페이스트의 총공극량이 OPC 페이스트보다 약 56% 정도 저감되는 효과가 있었다.

이번에는 SRC에 플라이애시를 20%를 혼합한 FAC 페이스트를 인공해수 중에 재령 800일간 침지한 시료와 침지 전 시료의 각각 총공극량을 나타낸 것이 Fig. 7이다.

이 그림에서 알 수 있듯이 SRC에 FA를 20% 혼합한 경우에도 Fig. 6의 SGC 페이스트와 마찬가지로 총공극량을 약 32% 정도 저감시키는 효과가 있었다.

이상의 시험결과를 종합해 볼 때, 인공해수에 침지한 시멘트 페이스트는 유해이온과 시멘트 수화물의 반응 및  $\text{Ca(OH)}_2$ 의 용출로 인하여 다공화되어 침지재령 800일에서 총공극량이 크게 증가되었다고 생각되며, Mehta<sup>22)</sup>, Torii<sup>23)</sup> 등이 시멘트 경화체의 화학적 침식에 밀접한 관

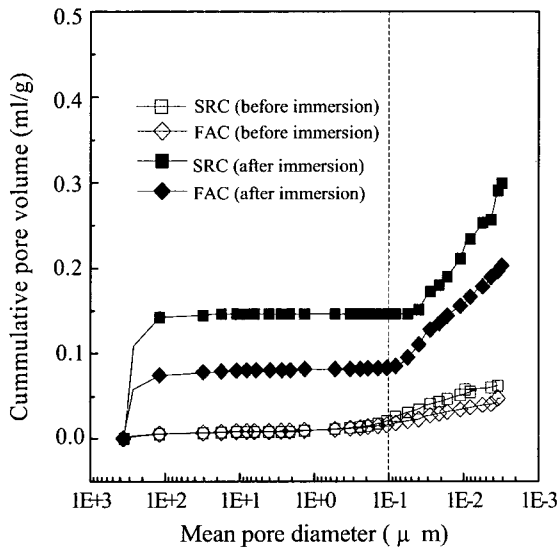


Fig. 7 Variation of pore volume of SRC and FAC pastes immersed in artificial seawater

계가 있는 임계공극크기  $0.1 \mu\text{m}$  이상의 공극량도 증가되었음을 확인할 수 있었다.

특히 광물질혼화제를 포틀랜드시멘트계에 혼합하므로써 페이스트의 조직구조가 밀실해져 유해이온의 침투가 억제되어 반응생성물 및  $\text{Ca(OH)}_2$  용출량의 감소 등이 공극량을 저감시키는 효과가 있었다고 생각된다.

#### 4.3 해수침식에 의한 시멘트 경화체의 성능저하

보통포틀랜드시멘트로 제조한 모르타르 시험체를 800일 동안 담수와 인공해수 중에서 각각 침지한 후 외관을 비교한 사진이 Fig. 8이다.

인공해수 중에 침지한 시험편의 경우,  $\text{Mg}^{2+}$  및  $\text{SO}_4^{2-}$  이온이 모르타르 중에 침투하여  $\text{Ca(OH)}_2$ 와 반응한 후  $\text{Mg(OH)}_2$  및  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 생성되어 모르타르 시험체의 조직을 연화(softening)시킴으로써 담수에 침지한 시험체와 비교하여 표면이 크게 침식되었다고 생각된다.

그래서 해수환경으로 가정한 인공해수와 담수 중에 침지한 5종류 모르타르를 재령 400일까지의 압축강도와 재령 800일까지의 길이변화를 측정하여 정리한 결과를 나타낸 것이 Table 6이다.

이 표에서 인공해수에 침지한 모르타르의 침지재령별 압축강도로서 다음 식 (2)에 의하여 압축강도 감소율을 계산하였다.

Reduction in compressive strength =

$$\frac{f_w - f_s}{f_w} \times 100 (\%) \quad (2)$$

여기서,

$f_w$  : 담수 중에 침지한 모르타르의 압축강도( $\text{kgf/cm}^2$ )

$f_s$  : 인공해수 중에 침지한 모르타르의 압축강도( $\text{kgf/cm}^2$ )

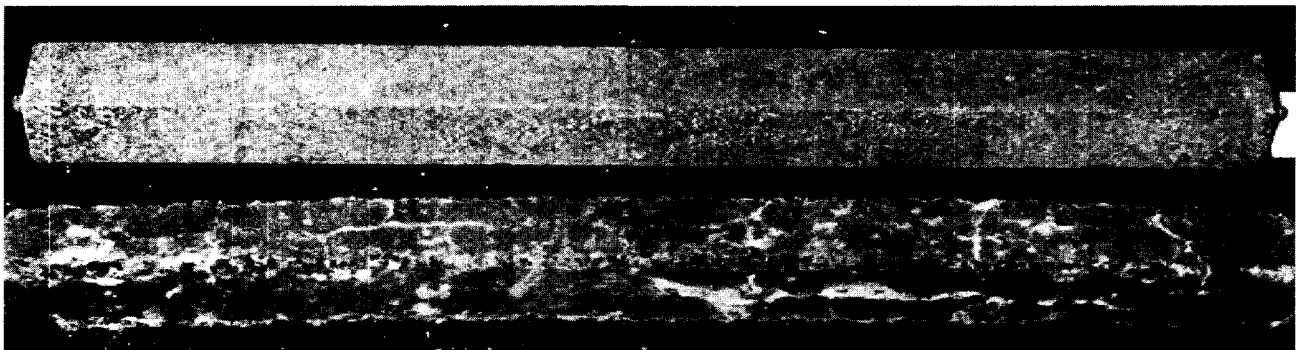


Fig. 8 Visual appearance of OPC mortars immersed in water and artificial seawater (after 800 days of immersion)

여기서 모르타르의 재령 400일의 압축강도 감소율과 인공해수 중에 800일 동안 침지한 모르타르의 길이변화값을 성능저하로 정의하였다.

인공해수에 침지한 5종류 모르타르의 압축강도 감소율을 재령별로 나타낸 것이 Fig. 9로서, 이 그림에서 알 수 있듯이 모르타르의 종류 및 재령별로 압축강도의 감소율이 각각 약간 상이하게 나타났다.

특히 OPC 모르타르의 압축강도 감소율이 가장 큰 반면, 혼합시멘트계 모르타르가 전반적으로 작은 경향을 나타내었다.

인공해수에 침지한 모르타르의 종류별로 압축강도 감소율이 상이한 이유 중 LHC의 경우, C<sub>2</sub>S량이 OPC나 SRC보다 많으므로 장기강도의 발현이 좋은 탓으로 생각된다.

한편 광물질혼화제를 혼합한 혼합시멘트계 모르타르의 경우, 고로슬래그미분말 및 플라이애시의 영향으로 장기강도의 증진 및 시멘트 경화체의 조직이 밀실해져 해수 중 유해이온의 침투에 대한 저항성이 향상된 탓으로 판단된다.

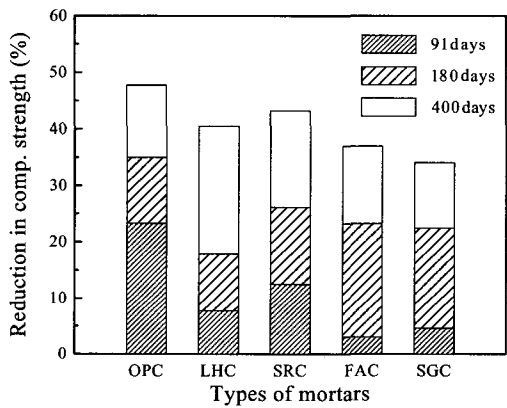


Fig. 9 Reduction in compressive strength of mortars immersed in artificial seawater

다. 이상의 연구결과는 松下<sup>24)</sup>의 연구내용과도 잘 일치하는 성과로 평가할 수 있다.

이번에는 담수 및 인공해수에 각각 침지한 5종류 모르타르의 재령별 길이변화를 나타낸 것이 Fig. 10으로서, 이 그림에서 알 수 있듯이 모르타르의 종류 및 재령별로 길이변화가 각각 상이하게 나타났다. 그러나 전반적으로 재령이 증가함에 따라 모르타르의 길이변화도 증가함을 알 수 있다.

특히, OPC 모르타르를 인공해수에 침지한 경우, 재령에 관계없이 4종류 모르타르의 길이변화보다 크게 나타났으며, 침지재령 800일에서 약  $480 \times 10^{-3} \%$  정도로서 SGC 모르타르의  $106 \times 10^{-3} \%$  정도보다 약 4.5배 정도의 큰 길이변화를 나타내었다.

그러나 SRC 모르타르의 길이변화가 LHC 모르타르보다 재령의 증가에 따라 크게 나타남으로써 시멘트 경화체의 해수침식에 대한 저항성이 반드시 시멘트 조성광물 중

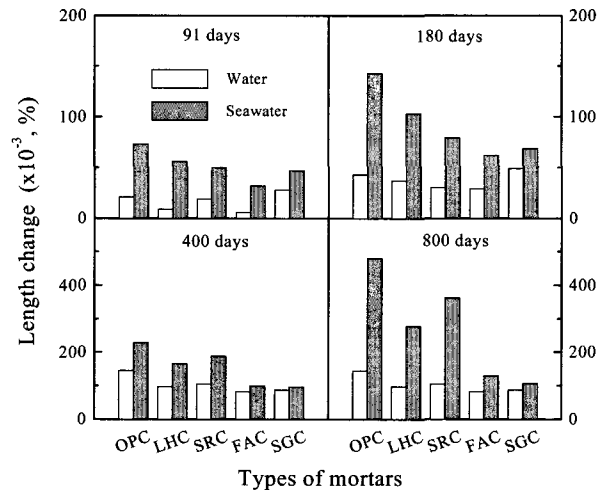


Fig. 10 Length change of mortars immersed in artificial seawater

Table 6 Compressive strength and length change of mortars immersed in artificial seawater

Types	Items	Compressive strength (kgf/cm <sup>2</sup> )*					
		Length change ( $\times 10^{-3}$ , %)**					
		0 day	91 days	180 days	300 days	400 days	800 days
OPC		245/245*	345/450	290/446	272/438	242/463	-
		0/0**	73/21	143/43	195/48	229/70	480/145
LHC		204/204	398/431	368/448	322/450	281/472	-
		0/0	56/9	103/37	162/31	165/56	279/97
SRC		200/200	385/440	322/436	309/456	260/458	-
		0/0	50/19	79/30	118/43	188/68	362/104
FAC		220/220	384/396	310/404	293/403	266/422	-
		0/0	32/6	62/29	78/31	99/50	129/82
SGC		242/242	440/461	366/472	346/469	311/472	-
		0/0	47/28	69/49	80/52	96/73	106/87

\* Compressive strength of mortars immersed in artificial seawater and water, respectively.

\*\* Length change of mortars immersed in artificial seawater and water, respectively.

C<sub>3</sub>A량과 비례하지 않음을 알 수 있었다. 이러한 경향은 C<sub>3</sub>A량이 상이한 시멘트로 제조한 콘크리트 시험체를 Norway 해안에 30년간 방치한 Gjorv의 연구실험 결과<sup>7)</sup> 와도 비교적 잘 일치하였다.

한편, 담수에 양생한 모르타르의 길이변화를 인공해수에 침지한 모르타르와 비교해 보면, 포틀랜드시멘트계 모르타르의 길이변화는 재령이 증가할수록 커지는 반면, 혼합시멘트계인 FAC 및 SGC 모르타르의 길이변화에는 큰 차이가 없음을 알 수 있다.

이상의 시험결과를 종합해 볼 때, 포틀랜드시멘트계 모르타르의 길이변화는 시멘트 경화체 내부의 SO<sub>3</sub>의 영향뿐만 아니라 해수 중의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Mg<sup>2+</sup> 및 Cl<sup>-</sup> 등 외부의 유해이온 침투의 영향으로 생각된다.

그러나 혼합시멘트계 모르타르는 포틀랜드시멘트계 모르타르와 달리 조직구조가 밀실하기 때문에 시멘트 경화체의 외부에서 침투되는 유해이온의 영향보다는 오히려 SO<sub>3</sub>에 의한 내부팽창이 주된 원인으로써, Ouyang의 연구내용<sup>20)</sup>과도 잘 일치한다고 생각된다.

#### 4.4 시멘트 경화체의 해수침식에 대한 저항성 평가

인공해수에 침지한 5종류 모르타르의 해수침식에 대한 저항성을 비교, 평가하기 위하여 모르타르의 압축강도 감소율 및 길이변화값과 시멘트 페이스트의 0.1 μm 크기 이상의 공극량과의 관계로 정리한 것이 Fig. 11이다.

이 그림에서 포틀랜드시멘트계 모르타르와 광물질혼화제를 혼합한 혼합시멘트계 페이스트의 0.1 μm 크기 이상의 공극량과 모르타르의 압축강도 감소율 및 길이변화값과의 상관관계를 비교해 보면 경향이 크게 상이하였다.

다시 말해서 포틀랜드시멘트계를 사용한 페이스트의 0.1 μm 크기 이상의 공극량의 분포가 넓은 반면 혼합시멘트계의 페이스트는 공극량의 분포가 매우 좁은 범위로 한정되어 있음을 알 수 있다.

그러나 포틀랜드시멘트계를 사용한 페이스트 중 LHC 페이스트의 경우, 0.1 μm 크기 이상의 공극량이 혼합시멘트계 페이스트의 공극량보다 작았으나, 오히려 모르타르의 압축강도 감소율과 길이변화값은 반대로 나타났다.

즉 혼합시멘트계 경화체의 경우, Table 5에서 알 수 있듯이 고로슬래그미분말의 잠재수경성과 플라이애시의 포졸란 반응으로 인하여 LHC 경화체보다 크기가 작은 공극이 많이 생성되어 조직구조가 밀실해졌을 뿐만 아니라 인공해수 중의 유해이온과 반응하여 압축강도 및 길이변화에 영향을 미치는 Ca(OH)<sub>2</sub>의 양도 감소하였기 때문으로 판단된다.

위에서와 같은 이유로 일본 콘크리트표준시방서에서도 내해수성 콘크리트 구조물용으로 고로슬래그시멘트 및 플라이애시시멘트와 같은 혼합시멘트계를 권장하고 있다고 생각된다.

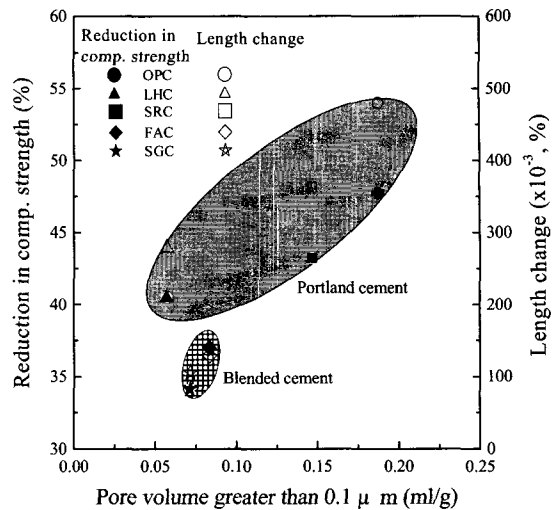


Fig. 11 Pore volume larger than 0.1 μm of pastes and deterioration of mortars

## 5. 결 론

1) 인공해수에 800일간 침지한 페이스트의 반응생성물을 XRD분석한 결과, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Mg<sup>2+</sup> 및 Cl<sup>-</sup> 이온의 영향으로 ettringite, gypsum, brucite 및 Friedel's salt의 피크가 검출되었다. 또한 표준물질을 이용한 분석에 의하면, 저열포틀랜드시멘트 및 혼합시멘트계 페이스트의 수화 및 반응생성물의 피크강도비가 작은 결과를 나타내었다.

2) 인공해수에 침지한 페이스트의 공극량을 측정하고, 포틀랜드시멘트계 중에서 저열포틀랜드시멘트 페이스트의 총공극량이 적게 나타났으며, 혼합시멘트계 페이스트는 고로슬래그미분말 및 플라이애시의 영향으로 인하여 시멘트 경화체의 조직구조가 밀실해져 총공극량이 각각 약 56% 및 약 32% 정도 저감되는 효과를 나타내었다.

3) 5종류 시멘트로 제조한 모르타르를 400일동안 담수 및 인공해수에 침지한 경우, 재령별 압축강도 감소율은 보통포틀랜드시멘트 모르타르가 가장 크게 나타났으며, 혼합시멘트계 모르타르는 광물질혼화제의 영향으로 시멘트 경화체 조직의 밀실화 및 장기강도의 증진으로 유해이온의 침투에 대한 저항성이 향상되는 효과가 있었다.

4) 인공해수에 800일간 침지한 고로슬래그시멘트 모르타르의 길이변화는 보통포틀랜드시멘트 모르타르의 약 22% 정도로 작게 나타났다. 한편 내황산염포틀랜드시멘트 모르타르의 길이변화가 저열포틀랜드시멘트 모르타르보다 재령의 증가에 따라 크게 나타남으로써 시멘트 경화체의 해수침식에 대한 저항성이 시멘트 조성광물 중 C<sub>3</sub>A량과 비례하지 않았다.

이상의 실험결과를 종합해 보면, 광물질혼화제를 혼합한 혼합시멘트계로 제조한 시멘트 경화체가 포틀랜드시멘트계 경화체보다 해수침식에 대한 저항성이 우수하다고 판단된다.



## 참고문헌

1. 문한영, 김진철, 김홍삼, “전위차를 이용한 콘크리트 중의 염화물이온 확산특성,” 대한토목학회논문집, Vol.20, No.5-A, 2000, pp.869~878.
2. Wood, J. G. M., Crerar, J., “Tay Road Bridge : Analysis of Chloride Ingress Variability & Prediction of Long Term Deterioration,” *Construction and Building Materials*, Vol.11, No.4, 1997, pp.249~254.
3. Haque, M. N., Al-Khaiat, H., “Durable Concrete Structure in a Chloride-Sulfate Rich Environment,” *Concrete International*, Vol.9, 1999, pp.49~52.
4. 神谷昌文, 國田淳, 關口信一郎, 下林清一, “海洋環境下に30年間曝されたコンクリートの物理化學的評價,” 土木學會論文集, Vol.39, No.592, 1998, pp.131~145.
5. 日本土木學會, “콘크리트標準示方書,” 1991, pp.187.
6. ACI Building Code 318, “Requirement for Structural Concrete and Commentary,” American Concrete Institute, 1995, pp.37~38.
7. Gjörv, O. E., “Long-Time Durability of Concrete in Seawater,” *ACI Journal*, 1971, pp.60~67.
8. 건설교통부 제정, “콘크리트표준시방서,” 대한토목학회, 1996, pp.267~268.
9. 건설교통부 제정, “콘크리트구조설계기준,” 한국콘크리트학회·한국건축학회, 1999, pp.86~87.
10. CEB, “Durable Concrete Structure,” 1992, pp.82.
11. 牛山宏隆, “港灣工事に用いるセメント,” *セメント・コンクリート*, No.594, Aug., 1995, pp.80~83.
12. 尾野幹也, 永峰正久, 大塚邦夫, 伊藤隆明, “セメント硬化体に与える海水の化學的侵食のメカニズム,” *セメント技術年報* 32, 1978, pp.299~302.
13. Smolczyk, H. G., “Chemical Reactions of Strong Chloride Solution with Concrete,” *Proc. Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement*, Tokyo, Supplementary Paper III-31, 1968.
14. Al-Amoudi, O. S. B., Maslehuddin, M., Abdul-Al, Y. A. B., “Role of Chloride Ions on Expansion and Strength Reduction in Plain and Blended Cement in Sulfate Environments,” *Construction and Building Materials*, Vol.9, No.1, 1995, pp.25~33.
15. Giménez, S., García, S., Blanco, M. T., Palomo, A., “The Behaviour of a Low Energy in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and Sea Water Media,” *Cement and Concrete Research*, Vol.22, 1992, pp.793~803.
16. 西林新藏, 矢村 潔, 井上正一, 林 昭富, “コンクリートの耐海水性に關する研究,” *セメント技術年報* 34, 1980, pp.299~302.
17. Kalousek, G. L., Benton, E. J., “Mechanism of Seawater Attack on Hydrated Cement Pastes,” *ACI Journal*, 1975, pp.187~192.
18. Grattan-Bellew, P. E., “Microstructural Investigation of Deteriorated Portland Cement Concretes,” *Construction and Building Materials*, Vol.10, No.1, 1996, pp.3~16.
19. Suryavanshi, A. K., Scantlebury, J. D., Lyon, S. B., “Pores Size Distribution of OPC & SRPC Mortars in Presence of Chloride,” *Cement and Concrete Research*, Vol.25, No.5, 1995, pp.980~988.
20. Goni, S., Lorenzo, MaP., Sagraera, J. L., “Durability of Hydrated Portland Cement with Copper Slag Addition in  $\text{NaCl}+\text{Na}_2\text{SO}_4$  Medium,” *Cement and Concrete Research*, Vol.24, No.8, 1994, pp.1403~1412.
21. Mehta, P. K., *Proceeding of 7th International Congress on the Chemistry of Cement*, Vol.3, 1980, pp.1~5.
22. Mehta, P. K., Monteiro, P. J. M., “Concrete - Structure, Properties, and Materials,” 2nd Edition, 1993, pp.196.
23. Torii, K., Kawamura, M., “Effect of Fly Ash and Silica Fume on the Resistance of Mortar to Sulfuric Acid and Sulfate Attack,” *Cement and Concrete Research*, Vol.24, pp.361~370. 1994.
24. 松下通博, 白木重治, “高爐スラグ微粉末を混和したコンクリートの耐藥品性に關する實驗的研究,” 土木學會シンポジウム論文集, 1987, pp.135~142.
25. Ouyang, C., Nanni, A., Chang, W. F., “Internal and External Source of Sulfate Ion in Portland Cement Mortar,” *Cement and Concrete Research*. Vol.18, 1988, pp.699~709.

## 요 약

국내에서 생산되는 5종류 시멘트로 제조한 시멘트 경화체의 해수침식에 대한 저항성을 알아보기 위한 목적으로 2배농도 인공 해수에 각각 400일 및 800일동안 침지시켜 모르타르의 압축강도 및 길이변화를 측정한 결과, 혼합시멘트계 모르타르가 광물질혼화제의 영향으로 포틀랜드시멘트계 모르타르와 비교하여 좋은 결과를 나타내었다. 또한 시멘트 페이스트의 XRD분석에 의한 수화 및 반응생성물의 피크강도비를 살펴보면, 포틀랜드시멘트계 페이스트 중 저열포틀랜드시멘트의 피크강도비가 가장 작았으며, 혼합시멘트계 페이스트의 경우 portlandite 및 brucite의 피크강도비가 포틀랜드시멘트계 페이스트보다 작았다. 인공해수 침식으로 인한 시멘트 페이스트의 공극량을 수은압입법으로 측정된 결과에 의하면 보통포틀랜드시멘트 페이스트의 총공극량이 가장 크게 나타났으나, 포틀랜드시멘트에 고로슬래그미분말 및 플라이애시를 혼합한 혼합시멘트계 페이스트의 경우 총공극량이 각각 약 56% 및 약 32% 정도 저감되는 효과가 있었다.

**핵심용어** : 인공해수, 압축강도, 길이변화, XRD 분석, 공극량