



저온환경에 노출된 시멘트 경화체의 황산염침식 저항성 및 미세구조적 조사

이승태^{1)*}

¹⁾군산대학교 토목공학과

Sulfate Attack Resistance and Microstructural Observations of Cement Matrix Exposed to a Low Temperature Condition

Seung-Tae Lee^{1)*}

¹⁾Dept. of Civil Engineering, Kunsan National University, Kunsan 573-701, Korea

ABSTRACT This paper reports an experimental study on the damage mechanism and resistance of Type I portland cement mortar and paste samples exposed to 5% sodium sulfate solution with different solution temperatures; namely, 4°C, 10°C and 20°C. The resistance of mortar samples was evaluated using expansion, compressive strength and flexural strength measurements. Some microstructural observations such as x-ray diffraction, differential scanning calorimetry and scanning electron microscopy were also introduced to elucidate reactants formed by sulfate attack, especially in a low temperature condition. From the results, it was found that the degree of damage in the mortar samples was significantly associated with the temperature of sulfate solution. Low temperature of the sulfate solution led to the formation of thaumasite in mortar and paste samples, and subsequently a poor resistance to sulfate attack. Thus, it is noted that when concrete structures are exposed to sulfate media in the condition of a cold region or whether, special care should be taken.

Keywords : sulfate attack, solution temperature, microstructural observations, thaumasite

1. 서 론

콘크리트는 우수한 내구성 및 역학적 특성 때문에 역사상 가장 중요한 건설재료 중 하나로 인식되어 오고 있다. 일반적으로 콘크리트구조물이 외부로부터 유해한 영향을 받지 않으면 반영구적으로 사용할 수 있는 것으로 인식되어 오고 있으나, 기상작용, 염해, 화학적침식, 탄산화, 동결융해 및 용출 등의 내구성 저하요인에 노출될 경우 콘크리트의 제 성질 및 미세구조는 변화하게 되어 심각한 성능 저하(deterioration) 현상을 수반하여 내구수명이 저하되는 문제점이 나타나기도 한다.^{1,2)} 최근 이러한 내구성 저하요인 중 해양환경, 지하토양(혹은 지하수) 환경 및 오폐수 환경 등에 건설되는 콘크리트구조물의 화학적침식으로 인하여 발생하는 성능 저하에 대한 관심이 날로 증가하고 있는 실정이다. 특히, 황산염침식은 콘크리트구조물에 나타나는 내구성 저하의 대표적인 형태로서, 그 성능 저하 정도 및 속도는 다른 내구성 저하요인에 비하여 크다고 알려져 있다.³⁾ 그러나, 황산염침식의 정확한 성능 저하 메커니즘을 구명하기 위한 많은

연구활동에도 불구하고 지금까지도 황산염침식에 의한 성능 저하를 평가하는 방법 및 항목 등이 각 연구자들마다 상이하여 콘크리트의 황산염침식에 대한 기준설립이 현실적으로 어려움을 겪고 있다. 특히, 황산염침식에 대한 콘크리트 환경온도의 영향을 구명하려는 연구는 몇몇 과학자들 사이에 그 중요성이 인식되어 연구가 수행되어 오고 있지만 아직 만족할 만한 성과는 가시적으로 나타나고 있지 않다.

Fiskaa 등⁴⁾의 연구에 의하여 콘크리트의 황산염침식에 대한 환경온도의 영향에 대한 중요성이 처음으로 대두된 후, 많은 연구자들에 의하여 콘크리트의 황산염침식과 환경온도와의 상관성을 분석하기 위한 연구가 지속적으로 수행되었으며, 이러한 연구와 관련하여 콘크리트의 내구수명 예측에 대한 많은 학설이 제기되어 콘크리트의 황산염침식 해석에 대한 새로운 전기가 마련되어 오고 있다. 예를 들자면, Jallad 등⁵⁾은 상온에서 thaumasite의 안정성 및 반응성에 대한 pH의 영향을 미세구조적으로 조사하여 thaumasite의 solid-solution 효과를 강조하였다. 또, Hartshorn 등⁶⁾은 저온에 노출된 시멘트페이스트를 미세구조적으로 관찰하여 thaumasite 생성에 대한 새로운 개념의 메커니즘을 제시하기도 하였다.

이 연구는 시멘트 경화체의 황산염침식에 대한 환경온도의 영향을 실험적으로 구명하기 위한 일환으로써, 360

*Corresponding author E-mail : stlee@kunsan.ac.kr

Received March 5, 2009, Revised May 27, 2009

Accepted June 12, 2009

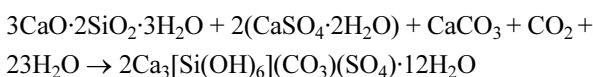
©2009 by Korea Concrete Institute

일간의 침지실험을 통하여 역학적 및 미세구조적인 평가 기법을 이용하여 수행되었다. 이 연구를 통해 확보한 데이터를 이용하여 향후 황산염환경에 노출된 콘크리트구조물의 내구성능 평가를 위한 기초자료로 활용하고자 한다.

2. 이론적 고찰

콘크리트는 온도, 습도 등 환경적 요인에 의하여 수화물의 생성량 및 속도가 달라지며, 콘크리트의 역학적 특성도 변하게 된다. 황산염환경에 노출된 콘크리트는 황산염이온의 침투속도가 온도조건에 영향을 받게 되며, 수화물과의 화학반응 속도가 변하게 된다. 황산염침식과 노출온도에 대한 연구는 여러 연구자들에 의하여 수행되어 왔으나, 아직까지 신뢰성 높은 지배 메커니즘 및 반응모델이 설정되어 있지는 않은 실정이다. 그러나, 노출온도를 고려한 황산염침식 저항성에 대한 연구는 지속적으로 연구자들의 관심을 끌고 있으며, 상당수의 연구 결과가 발표되기도 하였다. 예를 들자면, Akoz 등⁷⁾은 상온(20°C) 및 고온(40°C) 조건에 노출된 실리카폼 혼합 모르타르의 장기 황산염침식 저항성을 연구하였으며, 고온의 환경일수록 황산염침식 반응 속도가 가속화되어 모르타르의 성능 저하가 크게 일어나는 부(負)효과에 대한 실험 결과를 발표하였다. 또, Mangat & El-Khatib⁸⁾는 초기 양생온도가 시멘트 경화체의 황산염 침식에 미치는 영향에 대하여 조사하여 황산염침식 저항성에 대한 양생조건 중요성을 강조하였다. 뿐만 아니라 영국,^{9,10)} 이탈리아,¹¹⁾ 독일¹²⁾ 및 캐나다¹³⁾ 등의 연구자들은 저온환경에 노출된 실 구조물의 황산염침식 원인을 조사하였으며, TSA(thauasite sulfate attack)에 따른 콘크리트의 성능 저하 메커니즘을 제시하기도 하였다. 그러나, Diamond¹⁴⁾는 실 구조물에 대한 조사를 통하여 저온(< 5°C)이 아닌 상온(> 15°C)환경에서도 thauasite가 발생할 수 있다는 연구 결과를 발표하였다.

실제로, 황산염침식의 결과로 생성되는 반응생성물 중 thauasite는 조직구조학적으로 에트린자이트와 매우 유사하여 두 물질을 구별하는 것은 매우 어렵다고 알려져 있다.¹⁵⁾ 일반적으로 thauasite는 비교적 저온(0-5°C)의 조건에서 탄산질의 콘크리트 재료가 사용되었을 경우 주로 지배적으로 생성된다고 보고되고 있다.¹⁶⁾ 황산염침식에 의하여 생성된 thauasite는 주로 다음의 반응식에 의하여 생성된다.



위의 반응식에 의하면 thauasite가 생성되기 위해서는 탄산칼슘 및 이산화탄소가 존재하는 조건에서 C-S-H가 직접적으로 반응에 참여하게 된다. Gypsum 및 에트린자이트의 생성 조건과는 다르게 C-S-H가 침식을 받기 때문에 시멘트 경화체의 경도 및 강도저하가 심하게 나타

나며 투수성이 급격히 증가하는 성능 저하 형태를 나타내게 된다.

3. 실험 개요

3.1 사용 재료

3.1.1 시멘트

ASTM C150 규준을 만족하는 Type I형 보통포틀랜드 시멘트를 사용하였다. 이 실험에 사용된 시멘트의 화학 성분, 물리적 특성 및 클링커 조성광물의 양을 나타낸 것이 Table 1이다.

3.1.2 잔골재

시멘트 모르타르를 제조하기 위하여 ASTM C109의 규준을 만족하는 일리노이주(USA)에서 생산된 오타와산 표준사를 사용하였다.

3.2 배합

ASTM C1012 규준에 따라 시멘트와 잔골재의 중량비가 1 : 2.75, 물-시멘트비(w/c)가 0.485인 모르타르를 제조하여 20 MPa 이상의 압축강도가 발현될 때까지 포화 석회수용액에 양생시킨 후, 일부 모르타르 공시체를 꺼내어 시험용액에 약 360일 동안 침지시켰다. 한편 미세구조 분석용 페이스트 샘플도 w/c가 0.485가 되도록 제조하였다.

3.3 시험용액

Regent급(순도 99.5% 이상) 황산나트륨(Na₂SO₄) 시약을 담수에 용해시켜 5%의 농도조건을 가진 시험용액을 제조하였다. 또, 재령이 증가함에 따라 시험용액의 농도가 묽어지는 점을 고려하여, 4주마다 새로운 용액으로 교체하여 사용하였다. 강도감소량을 평가하기 위하여 포화 석회수용액을 비교용액으로 사용하였다. 이 실험에 사용된 시험용액은 실험기간동안 4, 10 및 20°C로 각각 유지시켜 온도조건에 따른 모르타르 및 페이스트의 성능을 평가하였다.

Table 1 Chemical composition, mineralogical compound and physical properties of cement

Chemical composition (%)						
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	L.O.I
19.9	5.0	2.4	63.8	2.5	3.0	2.3
Mineralogical compound (%)						
C ₂ S	C ₃ S	C ₃ A	C ₄ AF			
10.1	62.5	9.3	7.2			
Physical properties						
Passing 45 μm mesh (%)			Fineness (m ² /kg)			
90.7			410			

3.4 실험 방법

3.4.1 팽창

25 × 25 × 285 mm의 각주형 공시체를 제조하여 20 MPa 이상의 압축강도가 발현된 후, 시험용액에 침지시켜 재령별 팽창량을 ASTM C1012에 준하여 측정하였다.

3.4.2 압축 및 휨강도

포화 석회수용액 및 시험용액에 침지한 모르타르의 압축 및 휨강도를 ASTM C109 및 ASTM C348에 준하여 재령별로 측정하였다.

3.4.3 X선 회절(XRD) 분석

시험용액에 침지한 시멘트페이스트 중에 생성된 반응생성물을 평가하기 위하여 페이스트 분말 샘플에 대하여 XRD분석을 실시하였으며, 이 때 측정조건은 CuKa(Ni filter): 30 kV, 20 mA, Scanning speed: 2°/min, 2θ: 5~40°로 정하였다.

3.4.4 시차주사열량(DSC) 분석

DSC 2010 TA International을 이용하여 시멘트페이스트 분말에 대하여 DSC분석을 실시하였으며, 측정온도는 상온 ~800°C로 하였으며, 온도상승속도는 10°C/min.으로 하였다.

3.4.5 주사형전자현미경(SEM) 분석

황산염침식을 받은 시멘트페이스트의 조직구조 및 반응생성물을 관찰하기 위하여 XL30ESEM(P사)을 이용하여 시편의 표면부분에 대한 확대촬영을 실시하였으며, 분산형 분광기를 설치하여 관찰하고자 하는 상(phase)이 어떤 원소로 구성되어 있는지를 평가하기 위하여 EDAX Falcon Energy System 60SEM을 이용하여 EDS 분석을 실시하였다.

4. 모르타르의 성능 저하

4.1 팽창

Mehta¹⁷⁾의 연구 결과에 의하면, 황산염침식을 받은 시멘트 경화체는 황산염이온과 수화물의 반응으로 인하여 생성되는 반응생성물에 의하여 팽창, 강도감소, 중량손실 및 탄성계수의 변화가 생기며, 균열, 탈락 등의 외관변화가 발생한다고 한다.

ASTM C 1012에 준한 모르타르의 팽창실험을 실시하였으며, 온도조건이 상이한 5% 황산나트륨용액에 침지한 모르타르 공시체의 침지재령별 팽창량을 측정하여 나타낸 것이 Fig. 1이다. 이 그림에서 모르타르의 팽창은 침지재령이 증가함에 따라 온도조건에 따른 팽창특성이 각각 다르게 나타남을 알 수 있다. 특히, 침지재령 150일 이후 모르타르의 급격한 팽창이 시작되었으며, 이러

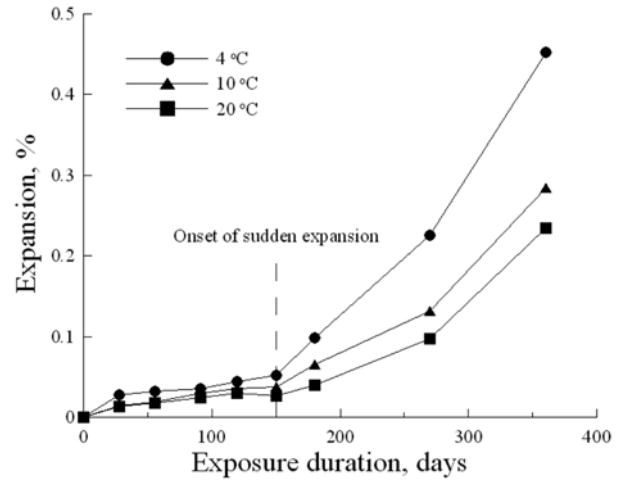


Fig. 1 Expansion of mortars exposed to 5% sodium sulfate solution

한 경향은 4°C 시험용액에 침지한 경우 더욱 뚜렷하게 나타났다. 즉, 20°C 시험용액에 침지한 모르타르는 침지재령 360일에서 약 0.234%의 팽창량을 나타낸 반면, 10°C 및 4°C 용액에 침지한 모르타르는 각각 0.284% 및 0.452%의 팽창값을 나타내므로써, 시멘트 모르타르의 황산염침식에 대한 용액온도의 영향이 비교적 크게 작용함을 확인할 수 있었다. 이와 같은 실험 결과는 노출온도에 따른 반응생성물(sulfate-bearing reactants)의 종류 및 양이 다르게 나타났기 때문으로 판단된다.

4.2 강도변화

5% 황산나트륨 용액에 360일 동안 침지한 모르타르의 재령별 압축강도 측정 결과를 나타낸 것이 Fig. 2로써, 시험용액의 온도조건에 관계없이 침지재령 91일 이후부터 압축강도가 감소하는 경향이 나타났다. 그러나, 시험용액 온도조건에 따라 강도 감소 정도는 각각 상이하게 나타났으며, 상온(20°C)조건인 황산나트륨 용액에 침지한 모르타르에 비하여 저온의 환경으로 갈수록 모르타르의

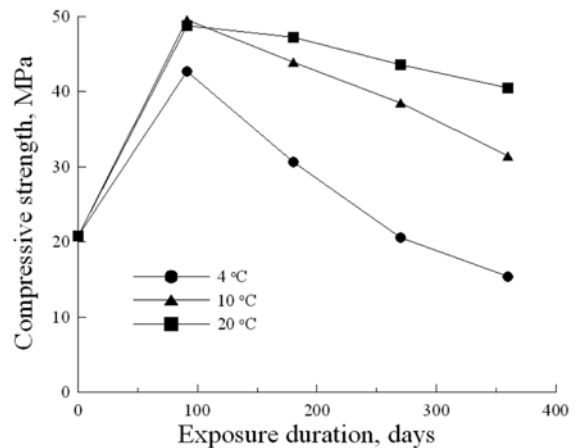


Fig. 2 Variation of compressive strengths of mortars exposed to 5% sodium sulfate solution

압축강도 감소는 더욱 크게 나타났다. 예를 들어 비교하자면, 침지재령 360일에서 4°C, 10°C 및 20°C에 침지한 모르타르의 압축강도는 각각 15.4 MPa, 31.4 MPa 및 40.5 MPa를 나타내었다. 따라서, 황산염침식에 의한 모르타르의 성능 저하를 가속화시키는 반응물질의 생성이 저온환경에서 더욱 활성화된 것으로 판단된다.¹⁶⁾

한편, 침지재령에 따른 모르타르의 휨강도를 측정한 결과를 나타낸 것이 Fig. 3이다. 팽창 및 압축강도 시험 결과와 마찬가지로 시험용액 온도조건에 따른 휨강도 특성이 상이하게 나타났다. 4°C 시험용액에 침지한 모르타르는 재령의 증가와 더불어 휨강도가 크게 감소하는 경향을 나타낸 반면, 20°C 시험용액에 침지한 모르타르는 휨강도의 변화가 상대적으로 작게 나타남을 알 수 있다.

황산염침식을 받은 시멘트 경화체의 성능 저하 정도를 평가하기 위한 방법 중 하나로써, 강도감소량에 대한 비교가 일반적으로 많이 활용되고 있다.^{18,19)} 360일 동안 시험용액 중에 침지한 모르타르의 강도를 석회 수용액에 양생한 모르타르의 강도와 비교하였으며, 식 (1)과 같이 강도감소량을 산정하였다.

$$\text{Strength loss}(\%) = \frac{(f_L - f_S)}{f_L} \times 100 \quad (1)$$

여기서 f_S 는 4, 10 및 20°C 시험용액에 각각 침지한 모르타르의 압축 또는 휨강도(MPa)이며, f_L 은 20°C 석회 수용액에 양생한 모르타르의 압축 또는 휨강도(MPa)이다.

Table 2는 실험종료시점인 침지재령 360일에서 모르타르의 총강도감소량을 나타낸 것으로써, 시험용액 온도조건에 따라 총강도감소량은 각각 다르게 나타남을 알 수 있다. 4°C 시험용액에 침지된 모르타르는 10°C 및 20°C 시험용액에 침지한 모르타르에 비하여 상대적으로 큰 총강도감소량을 나타내므로써 심한 성능 저하가 발생하였음을 알 수 있다. 또한, 동일한 온도조건을 비교하였을 때, 휨강도 감소량이 압축강도 감소량보다 다소 크게 나타나, 황산염침식에 의한 시멘트 경화체의 성능 저하는

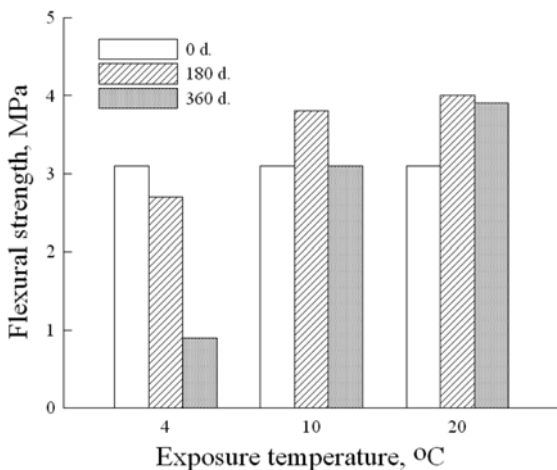


Fig. 3 Variation of flexural strengths of mortars exposed to 5% sodium sulfate solution

Table 2 Total strength loss of mortars exposed to 5% sodium sulfate solution

Solution temperature (°C)	Compressive strength loss (%)	Flexural strength loss (%)
4	72.5	85.1
10	43.9	50.7
20	27.6	38.1

휨응력에 대하여 저항성이 보다 더 민감하게 반응함을 알 수 있으며, 이는 Wee 등²⁰⁾의 연구와도 비교적 잘 일치하는 것으로 판단된다.

5. 페이스트의 미세구조 분석

5.1 XRD

Fig. 4는 3 종류의 상이한 온도조건을 가진 5% 황산나트륨 용액 중에 침지한 페이스트의 표면부분에 대한 분말 샘플을 채취한 후 XRD 분석을 실시한 결과이다. 이 그림으로부터 황산염침식으로 인하여 ettringite(E), thaumasite(T), gypsum(G), portlandite(CH) 및 calcite(C) 등의 수화생성물 및 반응생성물이 검출되었음을 알 수 있으나, 시험용액의 온도조건에 따른 생성물질의 피크강도는 각각 다르게 나타남을 확인할 수 있다. 다시 말해서, 4°C 시험용액에 침지한 페이스트 분말의 XRD 분석 결과, 약 19.2° 2θ에서의 고유피크가 매우 크게 나타났으며, 16.0,

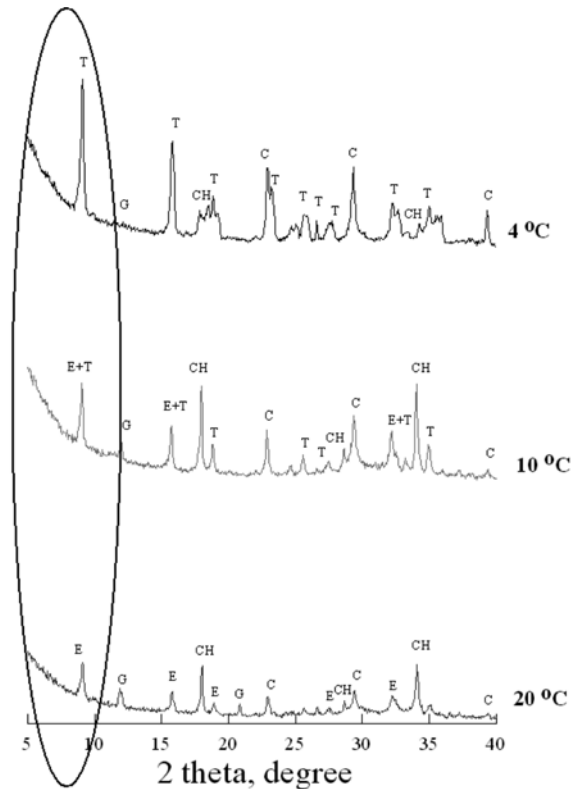


Fig. 4 XRD patterns (5-40° 2θ) of cement pastes exposed to 5% sodium sulfate solution with varying temperatures (360 d)

18.5 및 23.5° 2θ 등의 피크영역에서도 결정질물질이 검출됨에 따라 thaumasite(CaSiO₃·CaSO₄·CaCO₃·15H₂O)가 다량으로 생성되었음을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 황산염이 존재하는 저온환경에서 thaumasite의 생성이 더욱 활성화된다는 Hartshorn 등¹⁰⁾의 연구 결과와도 비교적 잘 일치하였다.

이와는 다르게, 상온(20°C)의 황산염용액에 노출된 페이스트의 XRD 분석 결과에 의하면, 에트린자이트(C₃A·3CaSO₄·32H₂O)의 반응생성물이 다량으로 검출됨으로써, 상온환경에서 시멘트 경화체의 황산염침식에 의한 성능 저하는 에트린자이트에 의하여 주로 발생하는 것으로 추정할 수 있다.

반면, 10°C 및 20°C 용액에 침지한 페이스트와 비교하면, 4°C 용액에 침지한 페이스트에 생성된 portlandite(예, 18.1° 2θ)는 저온환경에서 낮은 수화반응 속도 및 thaumasite의 생성으로 인하여 비교적 저강도(low intensity)의 피크가 검출되었다. 또한, 저온환경에서 gypsum의 피크강도도 상대적으로 작게 나타나 Fig. 1에서 제시된 저온환경에서 모르타르 공시체에 발생한 팽창은 gypsum의 생성과는 그다지 밀접한 관계가 없음을 암시하고 있다. 따라서, 기존의 연구 결과²¹⁾와는 다르게 gypsum의 생성에 의한 시멘트 경화체의 팽창은 시험용액의 온도조건에 따라 다르게 거동함을 확인할 수 있다.

한편, XRD 분석에 의한 에트린자이트 및 thaumasite의 피크 생성특성을 보다 자세히 고찰하기 위하여 Fig. 4의 XRD 결과로부터 5~11° 2θ영역(Fig. 4의 0부분)에 해당하는 결정질의 피크를 고해상(high-resolution)으로 scanning한 후 데이터화 시킨 것이 Fig. 5이다. 이 그림으로부터 약 9.1° 2θ 및 9.2° 2θ 영역에서 반응생성물 피크가 시험용액 온도조건에 따라 다르게 변화함을 확인할 수 있었다. 즉, 저온환경으로 갈수록 에트린자이트의 피크가 감소하며, thaumasite의 고유피크가 검출되었으며, 두 물질의 중첩피크도 관찰되었다.

이상의 XRD 분석 결과를 통하여, 시멘트 경화체의 황산염침식을 일으키는 반응생성물의 종류 및 양은 주변환경의 온도조건에 의하여 지배적인 영향을 받게 되며, 주요 성능 저하 물질의 결정상(crystalline phase)도 다르게 나타남을 알 수 있다.

5.2 DSC

Fig. 6은 5% 황산나트륨 용액 중에 침지한 페이스트의 표면부에 대한 분말샘플을 대상으로 하여 DSC 분석을 실시한 후, 그 결과를 시험용액 온도조건별로 정리하여 나타낸 것이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 시험용액의 온도조건에 관계없이 약 110°C, 475°C 및 660°C 부근에서 흡열반응피크를 보여 수화생성물 및 황산염침식에 의한 반응생성물의 존재를 확인할 수 있다. 특히, 4°C의 시험용액에 침지한 샘플의 DSC 곡선의 경우, 약 110°C에서 상대적으로 큰 엔탈피의 흡열반응피크가 나타남으로

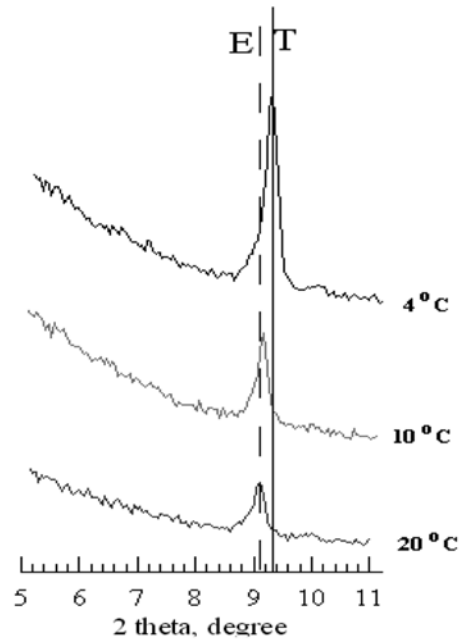


Fig. 5 XRD patterns (5~11° 2θ) of cement pastes exposed to 5% sodium sulfate solution with varying temperatures (360 d)

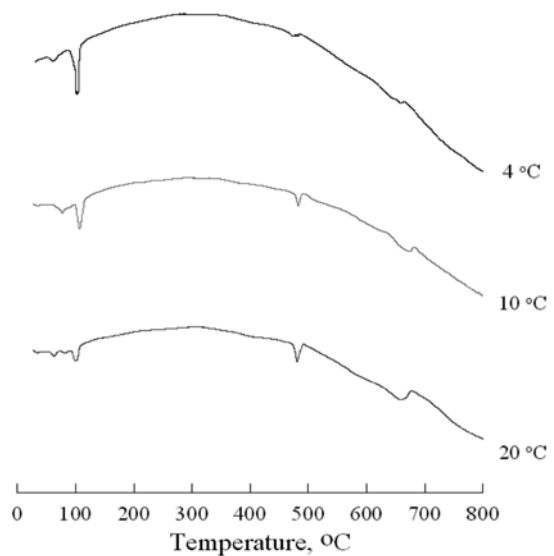


Fig. 6 DSC curves of cement pastes exposed to 5% sodium sulfate solutions with varying temperatures (270 d)

써, thaumasite의 생성에 의한 성능 저하가 지배적으로 작용함을 추정할 수 있었다. 또, 475°C의 portlandite의 생성과 관계하는 흡열반응피크의 엔탈피는 시험용액의 온도가 낮을수록 작게 나타났다. 한편, 시험용액 온도조건에 상관없이 gypsum의 생성과 관계하는 흡열반응피크는 검출되지 않은 반면, 660°C 부근에서 calcite로 추정되는 흡열반응피크는 모든 샘플의 DSC 곡선에서 관찰되었다.

5.3 SEM 및 EDS

Figs. 1~3에서 나타난 바와 같이 모르타르의 팽창 및

강도특성을 360일 동안 침지재령별로 관찰한 결과, 4°C 시험용액에 침지한 모르타르가 가장 극심한 성능 저하가 발생한 것으로 조사되었다.

저온환경에 노출된 시멘트 경화체의 성능 저하 원인을 보다 면밀하게 관찰하기 위하여 4°C의 황산나트륨 용액에 침지한 페이스트에 대한 SEM 및 EDS 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Figs. 7~9에 나타내었다.

Fig. 7은 황산염침식을 받은 페이스트 샘플의 표면부에 대한 SEM 사진을 나타낸 것이다. 조사된 샘플의 표면부에서 섬유상의 반응생성물이 관찰되었으며, 이 반응생성물이 다량으로 집적된 곳에서부터 균열이 유발되었음이 확인되었다. 반응생성물에 대한 EDS 분석 결과를 나타낸 것이 Fig. 8로써, calcium(C), oxygen(O), sulfur(S), carbon(C) 원소뿐만 아니라, silicon(Si) 원소가 비교적 고강도 피크강도로 조사되었으며, aluminium(Al)의 피크강도는 비교적 낮은 정도로 관찰됨에 따라, thaumasite의 생성을 직접적으로 확인할 수 있었다.

동일 샘플에 대한 다른 표면부분에 대한 SEM 사진을 나타낸 것이 Fig. 9이며, 앞선 조사 결과와 마찬가지로 thaumasite의 생성이 지배적인 성능 저하 물질임을 확인

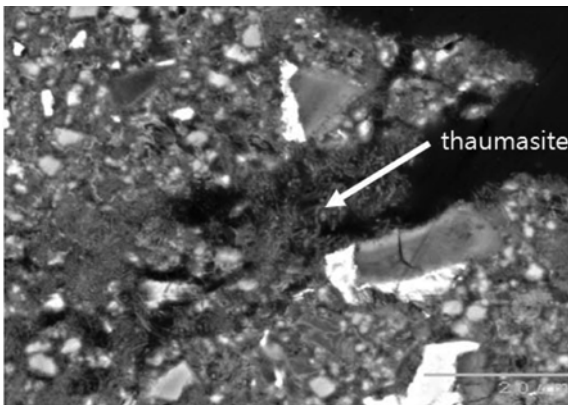


Fig. 7 SEM image of paste sample exposed to 5% sodium sulfate solution at 4°C (360 d)

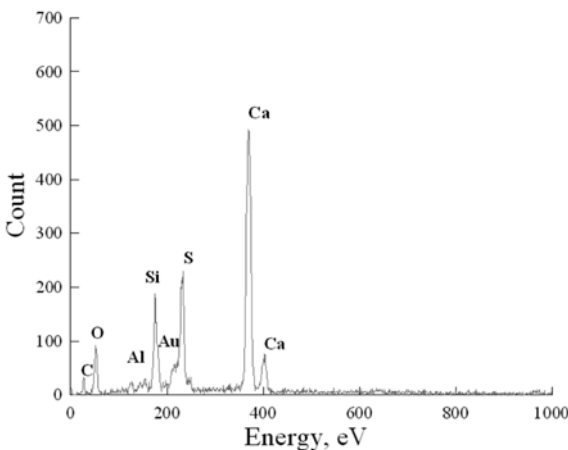


Fig. 8 EDS profile indicating the presence of thaumasite in the paste sample

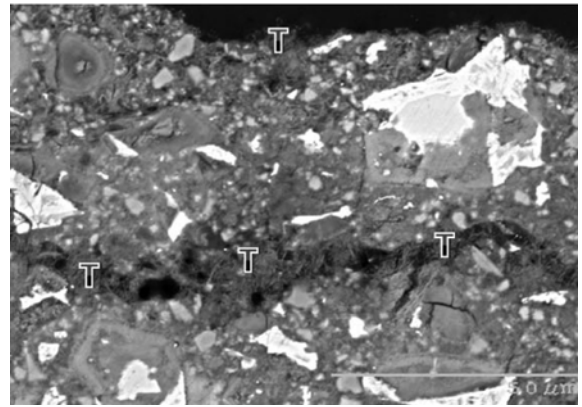


Fig. 9 Different SEM image of the same paste sample (T: thaumasite)

할 수 있었다. 반면, 표면부의 SEM 및 EDS 조사 결과, 에트린자이트로 추정되는 반응생성물은 검출되지 않았다.

6. 결 론

보통포틀랜드시멘트 모르타르 및 페이스트 샘플의 황산염침식 저항성 및 반응생성물에 대한 시험용액 온도의 영향을 실험적으로 고찰하였으며, 이 연구의 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 황산나트륨 침식에 의한 모르타르의 팽창은 시험용액의 온도조건에 크게 의존적인 것으로 조사되었다. 특히, 4°C 시험용액에 침지한 모르타르는 장기재령으로 갈수록 팽창이 크게 나타나는 극심한 성능 저하가 발생하였다.
- 2) 온도조건이 상이한 황산나트륨 용액에 침지한 모르타르의 압축강도 특성을 관찰한 결과, 팽창 결과와 마찬가지로 저온환경에 노출된 모르타르의 강도감소가 가장 심하게 났으며, 이는 휨강도에서도 유사한 경향을 보였다. 또, 시험용액의 온도조건에 관계없이 휨강도 감소량이 압축강도 감소량보다 크게 나타나, 황산염침식에 의한 시멘트 경화체의 성능 저하는 휨응력에 대한 저항성에 대하여 보다 더 민감하게 반응함을 알 수 있다.
- 3) XRD, DSC 및 SEM/EDS를 이용한 미세구조 조사 결과, 저온환경에 노출된 시멘트 경화체의 성능 저하는 thaumasite의 생성에 의한 균열 및 연화작용이 주요 요인인 것으로 조사되었으며, 이 반응생성물의 작용으로 인하여 시멘트 경화체의 팽창 및 강도감소가 발생하였다고 판단된다.
- 4) 결론적으로, 시멘트 경화체의 황산염침식 메커니즘은 노출온도에 크게 영향을 받으며 지배적인 반응생성물도 달라지게 되는 것으로 관찰되었다. 따라서, 저온환경의 황산염환경에 콘크리트구조물이 노출될 경우 thaumasite의 생성 및 관련 성능 저하 현상에 대한 대책마련이 필요할 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2007년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구 조성사업비)으로 한국연구재단의 지원을 받아 연구되었으며(KRF-2007-313-D00794) 이에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Brown, P. W. and Doerr, A., "Chemical Changes in Concrete Due to the Ingress of Chemical Species," *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, No. 3, 2000, pp. 411~418.
2. RILEM Technical Committee TC 116-PCD, *Performance Criteria for Concrete Durability*, 1995, pp. 97~98.
3. Hime, W. G. and Mather, B., "Sulfate Attack, or Is It?," *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, No. 5, 1999, pp. 789~791.
4. Fiskaa, O., Hansen, H., and Moum, J., "Concrete in Alum Shale," Norwegian Geotechnical Institute, Publication, Oslo, No. 86, 1971, 32 pp.
5. Jallad, K. N., Santhanam, M., and Cohen, M. D., "Stability and Reactivity of Thaumasite at Different pH Levels," *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, No. 3, 2003, pp. 433~437.
6. Hartshorn, S., A., Sharp, J. H., and Swamy, R. N., "Thaumasite Formation in Portland-Limestone Cement Pastes," *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, No. 8, 1999, pp. 1331~1340.
7. Akoz, F., Turker, F., Koral, S., and Yuzer, N., "Effects of Raised Temperature of Sulfate Solutions on the Sulfate Resistance of Mortars with and without Silica Fume," *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, No. 4, 1999, pp. 537~544.
8. Mangat, P. S. and El-Khatib, J. M., "Influence of Initial Curing on Sulphate Resistance of Blended Cement Concrete," *Cement and Concrete Research*, Vol. 22, No. 6, 1992, pp. 1089~1100.
9. Crammond, N. J. and Halliwell, M. A., "The Thaumasite Form of Sulfate Attack in Concretes Containing a Source of Carbonate Ions," In *2nd Symposium Advances in Concrete Technology*, ACI SP-154, 1995, pp. 357~380.
10. Collepardi, M., "Deterioration and Restoration of Masonry Walls of Historical Buildings," *Materials and Structures*, Vol. 23, No. 2, 1990, pp. 81~102.
11. Berra, M. and Baronio, G., "Thaumasite in Deteriorated Concretes in the Presence of Sulfates," *Concrete Durability*, ACI SP-100, 1987, pp. 2073~2089.
12. Ludwig, U. and Meher, S., "Destruction of Historical Building by the Formation of Ettringite and Thaumasite," In *Proceedings of 8th International Congress on the Chemistry of Cement*, Rio de Janeiro, Brazil, 1986, pp. 181~188.
13. Bickley, J. A., Hemmings, R. T., and Hooton, R. D., "Thaumasite Related Deterioration of Concrete Structures," ACI Sp-144, 1994, pp. 159~175.
14. Diamond, S., "Thaumasite in Orange Country, Southern California: an Inquiry into the Effect of Low Temperature," *Cement and Concrete Composite*, Vol. 25, No. 8, 2003, pp. 1161~1164.
15. Irassar, E. F., Gonzalez, M., and Rahhal, V., "Sulphate Resistance of Type V Cements with Limestone Filler and Natural Pozzolana," *Cement and Concrete Composites*, Vol. 22, No. 5, 2002, pp. 361~368.
16. Hartshorn, S. A., Sharp, J. H., and Swamy, R. N., "The Thaumasite Form of Sulfate Attack in Portland-Limestone Cement Mortars Stored in Magnesium Sulfate Solution," *Cement and Concrete Composites*, Vol. 24, No. 3, 2002, pp. 351~359.
17. Mehta P. K., *Material Science of Concrete*, Jan Skalny, Ed., *American Ceramic Society*, 1992, pp. 102~130.
18. Moon, H. Y., Lee, S. T., and Kim, S. S., "Sulphate Resistance of Silica Fume Blended Mortars Exposed to Various Sulphate Solutions," *Canadian Journal of Civil Engineering*, Vol. 30, No. 4, 2003, pp. 625~636.
19. 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 Materials Journal*, Vol. 92, No. 1, 1995, pp. 15~24.
20. Wee, T. H. et al., "Sulfate Resistance of Concrete Containing Mineral Admixtures," *ACI Materials Journal*, Vol. 97, No. 5, 2000, pp. 536~549.
21. Tian, B. and Cohen, M. D., "Does Gypsum Formation During Sulfate Attack on Concrete Lead to Expansion?," *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, No. 1, 2000, pp. 117~123.

요약 이 연구는 보통포틀랜드시멘트로 제조된 모르타르 및 페이스트 샘플의 황산염침식 저항성을 평가하기 위하여 수행되었다. 주요 실험변수는 사용된 황산염용액의 온도조건으로써, 각각 4°C, 10°C 및 20°C로 유지된 5% 황산나트륨 용액에 침지한 모르타르의 침지재령별 팽창, 압축강도 및 휨강도를 측정 한 후, 황산염침식 저항성을 평가하였다. 뿐만 아니라, XRD, DSC 및 SEM/EDS와 같은 기기분석 기법을 이용하여 저온환경에 노출된 페이스트 샘플 중에 생성된 반응생성물 조사 및 미세구조 분석도 아울러 실시하였다. 실험 결과에 의하면, 황산염침식에 의한 모르타르의 성능 저하는 시험용액 온도에 매우 의존적으로 나타났으며, 특히, 저온환경에서는 쏘마사이트의 생성으로 인한 성능 저하가 매우 극심하게 나타남을 확인할 수 있었다. 따라서, 저온의 황산염환경에 콘크리트구조물이 노출될 경우 세심한 주의가 요구된다.

핵심어 : 황산염침식, 시험용액 온도, 미세구조적 조사, 쏘마사이트