Journal of the Korea Concrete Institute
Vol. 22, No. 2, pp. 219~228, April, 2010
DOI 10.4334/JKCI.2010.22.2.219

콘크리트의 황산 및 황산염 침투 저항성에 미치는 광물질 혼화재의 영향

배수호[1)*] · 박재임[1)] · 이광명[2)]

[1)]안동대학교 토목공학과 [2)]성균관대학교 건설환경시스템공학과

Influence of Mineral Admixtures on the Resistance to Sulfuric Acid and Sulfate Attack in Concrete

Su-Ho Bae,[1)]* Jae-Im Park,[1)] and Kwang-Myong Lee[2)]

[1)]Dept. of Civil Engineering, Andong National University, Andong 760-749, Korea
[2)]Dept. of Civil and Environmental Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

ABSTRACT It has been well known that concrete structures exposed to acid and sulfate environments such as sewer, sewage and wastewater, soil, groundwater, and seawater etc. show significant decrease in their durability due to chemical attack. Such deleterious acid and sulfate attacks lead to expansion and cracking in concrete, and thus, eventually result in damage to concrete matrix by forming expansive hydration products due to the reaction between portland cement hydration products and acid and sulfate ions. Objectives of this experimental research are to investigate the effect of mineral admixtures on the resistance to acid and sulfate attack in concrete and to suggest high-resistance concrete mix against acid and sulfate attack. For this purpose, concretes specimens with three types of cement (ordinary portland cement (OPC), binary blended cement (BBC), and ternary blended cement (TBC) composed of different types and proportions of admixtures) were prepared at water-biner ratios of 32% and 43%. The concrete specimens were immersed in fresh water, 5% sulfuric acid, 10% sodium sulfate, and 10% magnesium sulfate solutions for 28, 56, 91, 182, and 365 days, respectively. To evaluate the resistance to acid and sulfate for concrete specimens, visual appearance changes were observed and compressive strength ratios and mass change ratios were measured. It was observed from the test results that the resistance against sulfuric acid and sodium sulfate solutions of the concretes containing mineral admixtures were much better than that of OPC concrete, but in the case of magnesium sulfate solution the concretes containing mineral admixtures was less resistant than OPC concrete due to formation of magnesium silicate hydrate (M-S-H) which is non-cementitious.

Keywords : acid attack, sulfate attack, sulfuric acid, sodium sulfate, magnesium sulfate

1. 서 론

하수도 및 오·폐수 처리 시설용으로 건설되는 콘크리트 구조물과 토양 속, 지하수 및 해수 환경 등에 건설되는 콘크리트 구조물은 각각 산 및 황산염에 의한 화학적 침식으로 인하여 성능저하가 발생될 수 있다. 산 및 황산염 등의 유해 이온이 콘크리트 내로 침투하여 시멘트 수화물과 반응함으로써 콘크리트 조직에 팽창 수화물이 형성되고 연화 작용이 일어나기 때문에 콘크리트 내구성능을 크게 저하시킬 뿐만 아니라 심한 경우 균열 발생 및 조직 붕괴를 일으키게 된다.[1-3)]

산 및 황산염 침투의 경우, 일반적으로 2가지 주요 메커니즘으로 설명할 수 있는데, 하나는 콘크리트 내의 수산화칼슘과 황산염 이온(SO_4^{2-})들이 반응하여 석고(gypsum)를 생성함으로써 콘크리트 매트릭스의 연화와 강도 손실을 일으키는 것이고, 다른 하나는 석고와 C_3A의 반응으로 부피 증가를 수반하는 에트린자이트(ettringite)가 생성됨으로써 콘크리트의 팽창과 균열을 일으키는 것이다.

화학적 침식 메커니즘은 산 및 황산염의 농도, 주위 온도, 결합재의 종류 및 양, 물-결합재(W/B)비 및 양생 기간 등의 여러 인자들의 영향을 받고, 콘크리트 내부로 침투되는 산 및 황산염 이온들의 낮은 확산성으로 인하여 장기간 동안 일어나는 매우 복잡한 현상이다. 이에 따라 콘크리트의 화학적 침식에 대한 연구는 오래 전부터 수행되어 왔으나, 아직까지 이에 대한 완전한 메커니즘 구명 및 방지 대책이 확립되어 있지 않은 실정이다.

최근 들어 플라이애쉬(fly ash, FA), 고로슬래그미분말(ground granulated blast furnace slag, GGBFS), 실리카퓸(silica fume, SF) 등의 광물질 혼화재를 활용함으로써 콘크리트의 산 및 황산염 침투 저항성을 개선시키는 연구가 보고되고 있는데, 이는 광물질 혼화재의 포졸란 반응시 수산화칼슘이 소비되어 OPC 콘크리트보다 석고의

*Corresponding author E-mail : shbae@andong.ac.kr
Received October 14, 2009, Revised December 4, 2009, Accepted December 9, 2009
ⓒ2010 by Korea Concrete Institute

생성이 적고, 또한 시멘트를 포졸란 재료로 치환함에 따라 C_3A 함량의 저감으로 2차 에트린자이트 생성이 감소되며, 포졸란 반응에 의해 생성된 2차 C-S-H의 생성으로 경화 시멘트 페이스트의 치밀화를 가져오기 때문이다.[4-10)]

이 연구에서는 실험을 통하여 광물질 혼화재가 콘크리트의 산 및 황산염 침투 저항성에 미치는 영향을 조사하였다. 이를 위하여 물-결합재비 32% 및 43%에 대해서 OPC(ordinary portland cement), 광물질 혼화재가 혼입된 2성분계 시멘트(binary blended cement, BBC) 및 3성분계 시멘트(ternary blended cement, TBC)를 사용한 콘크리트 시편을 제작하여 "콘크리트의 용액침지에 의한 내약품성 시험방법"인 JSTM C 7401[11)]에 따라 침지재령별로 산 및 황산염 침투 저항성을 평가하였다. 또한 산 및 황산염 침투 하에서 콘크리트 미세구조의 변화를 관찰하기 위하여 XRD(x-ray diffraction) 분석을 수행하였다.

2. 황산 및 황산염에 의한 콘크리트의 열화 메커니즘

2.1 황산에 의한 콘크리트의 열화 메커니즘

콘크리트가 황산(H_2SO_4)에 노출된 경우, 열화과정은 두 단계로 나눌 수 있다. 첫 번째 단계는 식 (1) 및 (2)와 같이 황산은 콘크리트 내의 수화생성물인 수산화칼슘($Ca(OH)_2$) 및 규산칼슘수화물(C-S-H)과 반응하여 석고를 생성한다. 이 때 생성된 석고는 1.2~2.2 배의 체적팽창을 일으킨다. 두 번째 단계는 생성된 석고가 식 (3)과 같이 C_3A와 반응하여 에트린자이트를 생성함으로써 2~7 배의 현저한 체적팽창이 발생되어 콘크리트의 균열을 유발시킨다.[12)]

$$Ca(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O \quad (1)$$

$$CaO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + Si(OH)_4 + H_2O \quad (2)$$

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 12H_2O + 3(CaSO_4 \cdot 2H_2O) + 14H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O \quad (3)$$

2.2 황산나트륨에 의한 콘크리트의 열화 메커니즘

황산나트륨(Na_2SO_4) 침투시에는 식 (4)와 같이 시멘트 수화에 의해 발생된 수산화칼슘과 황산나트륨의 반응으로 석고가 생성된다. 이 때 생성된 석고는 식 (5)~(7)과 같이 칼슘 알루미네이트 수화물(C_4AH_{13}), 모노설페이트(C_4ASH_{12}) 및 C_3A와 반응하여 2차 에트린자이트를 생성하여 팽창과 균열이 발생한다.[7,13,14)]

$$Ca(OH)_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2NaOH \quad (4)$$

$$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O + 3CaSO_4 \cdot 2H_2O + 14H_2O \rightarrow 6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 32H_2O + Ca(OH)_2 \quad (5)$$

$$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 12H_2O + 2CaSO_4 \cdot 2H_2O + 16H_2O \rightarrow 6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 32H_2O \quad (6)$$

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + 3CaSO_4 \cdot 2H_2O + 26H_2O \rightarrow 6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 32H_2O \quad (7)$$

2.3 황산마그네슘에 의한 콘크리트의 열화 메커니즘

황산마그네슘($MgSO_4$)은 식 (8)과 같이 시멘트의 수화생성물인 수산화칼슘과 우선적으로 반응하여 석고와 브루사이트(brucite, $Mg(OH)_2$)를 생성한다. 브루사이트는 수산화나트륨(NaOH)과 달리 불용성이고 포화 용액의 pH는 10.5인데, 이 같이 낮은 pH는 C-S-H와 에트린자이트를 불안정하게 만든다. 이에 따라 황산마그네슘은 식 (9)와 같이 C-S-H와 쉽게 반응하여 석고, 브루사이트 및 실리카 겔(S_2H)을 생성한다.

C-S-H는 낮아진 pH를 상승시키고 용액 내에서 평형을 유지하기 위해서 석회(lime)를 유리시키려는 경향이 있는데, 이로 인해 C-S-H는 칼슘을 손실하게 된다. 유리된 석회는 pH 회복 대신에 식 (8)에 의해 황산마그네슘과 반응하여 다시 브루사이트를 생성하면서 페이스트 매트릭스에서 석고와 브루사이트의 농도가 증가된다. 증가된 브루사이트는 식 (10)과 같이 S_2H와 반응함으로써 C-S-H는 점진적으로 칼슘을 잃고 비결합재질의 규산마그네슘수화물(non-cementitious M-S-H)로 전환된다.[7,15)] 이 반응의 특징은 경화 시멘트페이스트 표층과 다량 생성된 석고 및 규산마그네슘수화물의 연화 및 열화를 일으키는 것이다.

한편 수산화칼슘과 황산마그네슘이 반응하여 콘크리트 표면에 브루사이트-석고의 2중층(double layer)을 형성하는데, 황산염 이온이 이 2중층을 통하여 콘크리트 내부로 확산되므로 이것이 황산마그네슘 침투 메커니즘에 큰 영향을 미친다. 즉 이 같은 2중층을 구성하는 브루사이트 층은 수산화칼슘의 양이 많을수록 두꺼워지는데, 이 층의 두께가 클수록 황산염 이온의 확산속도가 지연된다. 따라서 황산마그네슘 침투의 경우 혼화재 혼입 콘크리트가 OPC 콘크리트보다 수산화칼슘의 소비가 많으므로, 전자가 후자보다 화학적 침식을 많이 받고, 2중층 내부의 반응생성물은 주위 온도 및 황산염 농도가 증가할수록 촉진된다.[5)]

$$Ca(OH)_2 + MgSO_4 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + Mg(OH)_2 \quad (8)$$

$$xCaO \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O + xMgSO_4 + (3x + 0.5y - z)H_2O \rightarrow xCaSO_4 \cdot 2H_2O + xMg(OH)_2 + 0.5y2SiO_2 \cdot H_2O \quad (9)$$

$$4Mg(OH)_2 + SiO_2 \cdot nH_2O \rightarrow 4MgO \cdot SiO_2 \cdot 8.3H_2O + (n - 4.5)H_2O \quad (10)$$

3. 실험 연구

3.1 사용 재료

시멘트는 S사 제품의 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였으며, 2성분계 시멘트(BBC) 및 2종류의 3성분계 시멘트(TBC1, TBC2)를 만들기 위하여 고로슬래그 미분말(GGBFS), 플라이애쉬(FA) 및 실리카퓸(SF)을 이용하였는데, 이들의 물리적 성질 및 화학성분과 시멘트 클링커의 조성광물은 Table 1과 같다. 잔골재는 경북 안동시에서 생산된 낙동강산 하천사, 굵은골재는 안동산 부순돌을 이용하였으며, 이들의 물리적 성질은 Tables 2 및 3과 같다. 혼화제는 고강도 및 유동화 콘크리트용으로 사용되고 있는 폴리카르본산계의 고성능 AE감수제(표준형, S사)로서 품질특성은 Table 4와 같다.

Table 1 Physical properties, chemical composition, and mineralogical compound of cement and mineral admixtures

Physical properties		OPC	GGBFS	FA	SF
Specific gravity		3.15	2.89	2.23	2.20
Blaine (cm^2/g)		3,290	4,893	3,750	200,000
Compressive strength (MPa)	3 days	34.0	-	-	-
	7 days	44.1	-	-	-
	28 days	56.9	-	-	-
Chemical composition					
SiO_2 (%)		21.1	34.1	56.5	88.7
Al_2O_3 (%)		4.6	16.1	27.1	1.8
Fe_2O_3 (%)		3.5	0.4	4.4	1.8
CaO (%)		61.8	42.3	3.8	1.5
MgO (%)		3.2	4.1	0.8	0.8
SO_3 (%)		2.1	2.5	0.2	0.1
R_2O (%)		0.9	0.7	1.3	1.0
Mineralogical compound					
C_3S (%)		55	-	-	-
C_2S (%)		19	-	-	-
C_3A (%)		6	-	-	-
C_4AF (%)		11	-	-	-

Table 2 Physical properties of fine aggregate

Specimen	Density (g/cm^3)	Absorption (%)	Unit weight (kg/m^3)	Weight of passing No. 200 sieve (%)	FM
River sand	2.60	1.47	1,597	2.2	2.43

Table 3 Physical properties of coarse aggregate

Specimen	G_{max} (mm)	Density (g/cm^3)	Absorption (%)	Unit weight (kg/m^3)	FM
Crushed rock	20	2.65	0.58	1,648	7.27

Table 4 Properties of superplasticizer

Type	Specific gravity	pH	Solid content (%)	Quantity (%) (by weight of cement)	Main component
Super-plasticizer	1.05	9	38	0.5~2.5	Polycarbonin acid admixture

3.2 실험 방법

3.2.1 시편 제작

콘크리트의 황산 및 황산염 저항성에 미치는 광물질 혼화재의 영향에 대한 평가를 위한 콘크리트를 제조하기 위하여 Table 5와 같이 배합비를 정하였다. 2성분계 시멘트 BBC와 3성분계 시멘트 TBC1의 혼합 비율은 시중에서 많이 사용되는 것을 검토한 후 정하였으며, 3성분계 시멘트 TBC2는 국외 연구 결과[16]를 참고로 하여 혼합 비율을 정하였다. 물-결합재비(W/B) 32% 및 43%에 대해서 목표 슬럼프 및 공기량은 각각 180±25 mm, 5.0±0.5 %이었으며 KS F 2403(콘크리트의 강도 시험용 공시체 제작 방법)에 따라 원주형 공시체(Ø100×200 mm)를 제작하였다. 제작된 공시체는 성형 후 24시간 경과하여 몰드를 제거한 후 표준양생 공시체는 시험 전까지 20±3°C의 온도로 습윤양생하였으며, 산 및 황산염 용액 침지 공시체는 Fig. 1과 같이 전처리 양생을 시행한 후 각 용액에 침지시켰다.

3.2.2 황산 및 황산염 저항성 시험방법

콘크리트의 내약품성 시험방법은 미국 ASTM C 1012[17]에도 명시되어 있으나, 이는 모르타르에 의한 시험방법이므로, 이 연구에서는 JSTM C 7401[11]의 "콘크리트의 용액침지에 의한 내약품성 시험 방법"에 의하여 황산 및 황산염 침투 저항성 시험을 수행하였다. 이 시험 방법은 산 또는 염류 등의 용액에 공시체를 소정의 기간 동안 침지시켜 측정치의 변화를 표준양생시킨 공시체와 비교하여 내약품성을 평가하는 방법으로, 이 방법에 제시된 약품 중, 산 종류인 5% 황산과 황산염인 10% 황산나트륨과 10% 황산마그네슘 용액을 선정하여 시험을 수행하였다. 이를 위하여 제작된 공시체에 대해서 Fig. 1과 같이 전처리 과정을 시행하였는데, 즉 일반적인 내약품성 실험을 할 경우, 재령 7일까지는 20±2°C의 수중양생을 하고, 그 후 재령 21일까지는 20±2°C의 항온실내에서 밀봉(봉함)양생을 하며, 이어서 재령 24일까지 온도 20±2°C, 상대습도 60±5%의 항온항습실에 정치시키고, 피복한 후 재령 28일까지 20±2°C의 수중에서 양생을 한다. 피복하지 않은 공시체는 재령 26일까지 20±2°C, 상대습도 60±5%의 항온항습실에 정치시킨 후 재령 28일까지 20±2°C의 수중에서 양생시킨다. 실구조물이나 콘크리트 제품을 절단한 경우, 피복한 공시체는 3일간 20±2°C, 상대습도 60±5%의 항온항습실에 정치시키고, 2일간 20±2°C의 수중에서 양생하며, 피복하지 않은 공시체의 경우에는 5일간 20±2°C, 상대습도 60±5% 항온항습실 내에 정치시키고, 2일간 20±2°C의 수중에서 양생시킨 후 침지시험을 행한다. 이 연구에서는 공시체를 피복하지 않았으므로, 전술한 피복하지 않은 경우의 전처리 양생을 시행하였다.

일반적으로 황산 및 황산염 침투 저항성은 압축강도 비 및 질량 변화율에 의해 평가하는데, 압축강도 비 및 질량 변화율은 각각 식 (11) 및 (12)와 같이 구할 수 있다.

Table 5 Mix proportions of concrete

G_{max} (mm)	W/B (%)	S/a (%)	Cement type	Unit weight (kg/m^3)							SP (B×%)
				W	Binder (B)				S	G	
					OPC	GGBFS	FA	SF			
20	32	42	OPC	160	500	0	0	0	691	966	1.10
			BBC*	160	250	250	0	0	684	955	0.85
			TBC1**	160	200	200	100	0	707	910	1.30
			TBC2***	160	250	225	0	25	681	951	1.36
20	43	47	OPC	165	388	0	0	0	811	925	1.00
			BBC	165	194	194	0	0	805	918	0.80
			TBC1	165	155.2	155.2	77.6	0	798	910	1.03
			TBC2	165	194	174.6	0	19.4	802	915	1.23

*OPC : GGBFS = 50% : 50%
**OPC : GGBFS : FA = 40% : 40% : 20%
***OPC : SF = 50% : 45% : 5%

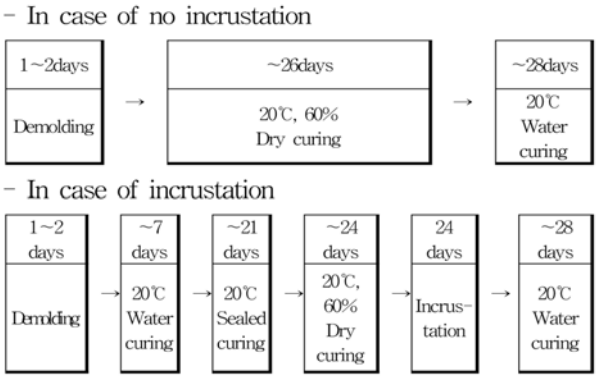

Fig. 1 Pre-treatment process of concrete

$$\text{압축강도 비} = \frac{Cs}{Cw} \tag{11}$$

여기서 Cw : 표준양생한 콘크리트의 압축강도(MPa)
Cs : 시험용액에 침지한 콘크리트의 압축강도(MPa)

$$\text{질량변화율}(\%) = \frac{W_i - W_{ci}}{W_{ci}} \times 100 \tag{12}$$

여기서 W_i : 시험용액에 침지한 콘크리트의 측정재령에서의 질량(g)
W_{ci} : 시험용액에 침지하기 전 콘크리트의 질량(g)

또한 황산 및 황산염 침투 하에서 콘크리트의 미세구조를 평가하기 위하여 각 용액에 365일 동안 침지시킨 콘크리트 공시체로부터 침식 부위의 분말시료를 채취하여, JCPDS card method에 의하여 XRD 분석을 수행하였다.

4. 실험 결과 및 고찰

4.1 외관 변화

Fig. 2는 물-결합재비 32% 및 43%에 대해서 황산 및 황산염 용액에 28, 182 및 365일 동안 침지시킨 콘크리트 공시체의 외관변화를 나타낸 것으로, 5% 황산, 10% 황산마그네슘 및 10% 황산나트륨 용액 순으로 외관상 침식이 뚜렷한 것으로 나타났다.

5% 황산 용액에 침지시킨 콘크리트 공시체의 경우, 비교적 초기 침지재령부터 공시체 표면부의 골재가 노출되었으며, 침지재령이 증가할수록 표면 침식에 의한 골재 노출이 증대되는 것으로 나타났다.

10% 황산나트륨 및 10% 황산마그네슘 용액에 침지시킨 공시체의 경우, 초기 침지재령에서 외관변화가 거의 나타나지 않았으나, 장기 침지재령에서 뚜렷한 외관변화가 나타났다. 즉, 전자의 경우 공시체의 형상은 유지되고 있으나 표면부가 거의 침식을 받은 것으로 나타났으며, 후자의 경우는 공시체의 표면부가 다소 심하게 침식・마모되어 공시체의 손상이 전자의 경우보다 큰 것으로 나타났다. 물-결합재비별로 비교하면, 물-결합재비 43%인 경우가 물-결합재비 32%인 경우보다 화학적 침식현상이 많이 나타났는데, 이는 물-결합재비가 작을수록 단위 결합재량이 많기 때문에 포졸란 반응이 활발하게 이루어져 콘크리트 미세구조의 치밀화에 따른 투수성 감소로 인하여 산 및 황산염 침투 저항성이 우수해 지는 것으로 판단된다. 광물질 혼화재 혼입에 따른 공시체 손상의 정도는 황산 및 황산나트륨의 경우 BBC 및 TBC 콘크리트가 OPC 콘크리트보다 적은 것으로 나타났는데, 이것은 광물질 혼화재의 포졸란 반응시 수산화칼슘이 소비되어 OPC 콘크리트보다 석고 및 2차 에트린자이트 생성이 감소되었기 때문이다. 한편, 황산마그네슘의 경우는 OPC 콘크리트가 BBC 및 TBC 콘크리트보다 작은 것으로 나타나, 이 경우 광물질 혼화재의 사용이 오히려 황산염에 불리한 것으로 나타났는데, 이것은 포졸란 재료와 수화물 중의 수산화칼슘이 반응함으로써 2차 C-S-H가 생성되는데, 이 때 황산마그네슘 침투시 C-S-H를 제 1선(first line)에서 보호하는 수산화칼슘이 소비되었기 때문이다.[7]

4.2 압축강도 비

Figs. 3 및 4는 물-결합재비별로 침지재령에 따른 콘크

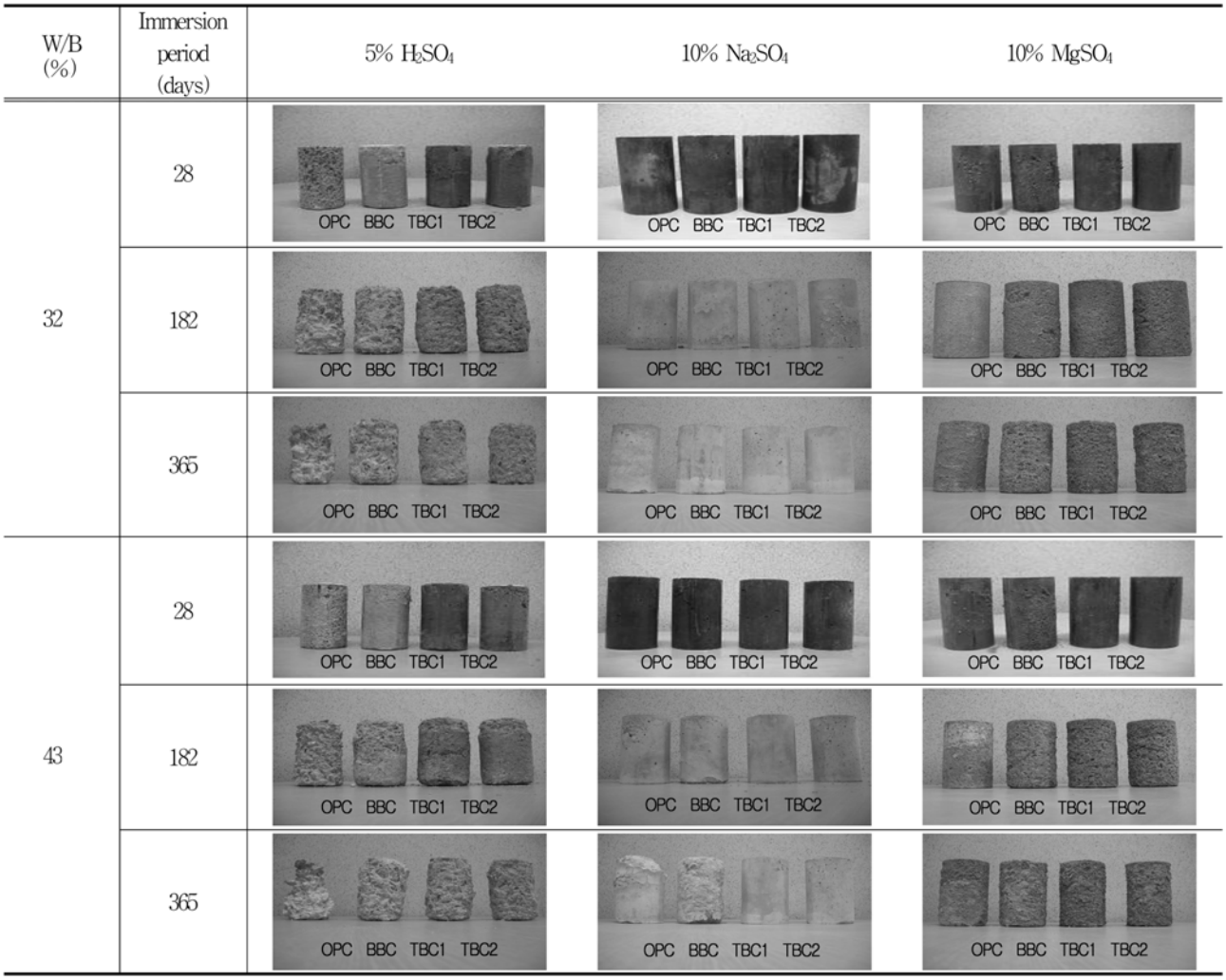

Fig. 2 Visual appearance changes with immersion ages

리트의 압축강도 비(표준양생 콘크리트에 대한 시험용액에 침지한 콘크리트의 압축강도 비)를 나타낸 것이다.

황산 및 황산나트륨 용액에 침지시킨 경우, 물-결합재비와 침지재령별로 다소의 차이는 있으나 OPC 콘크리트가 BBC 및 TBC 콘크리트보다 압축강도 비가 작은 것으로 나타났으며, 이들 간의 차이는 대체적으로 침지재령이 증가할수록 커지는 것으로 나타났다(Figs. 3 및 4의 (a), (b)). 또한, 이 경우 TBC1 및 TBC2의 3성분계 콘크리트가 침지재령 365일에서의 압축강도 비가 가장 큰 것으로 나타나, 3성분계 콘크리트의 황산 및 황산염 침투 저항성이 가장 우수한 것으로 나타났다. 이것은 일반적으로 광물질 혼화재의 혼입시 2차 C-S-H를 형성하기 위한 포졸란 반응이 진행되면서 수산화칼슘이 소비되고, 또한 시멘트를 포졸란 재료로 치환함에 따라 C_3A 함량의 저감을 가져오므로 광물질 혼화재를 혼입한 콘크리트는 OPC 콘크리트보다 석고와 에트린자이트가 적게 생성되기 때문인데, 3성분계 콘크리트가 2성분계 콘크리트보다 이 같은 효과가 크기 때문인 것으로 판단된다.

한편, 황산마그네슘 용액에 침지시킨 콘크리트 공시체의 경우, 2성분계 및 3성분계 콘크리트가 OPC 콘크리트보다 압축강도 비가 작은 것으로 나타났는데, 이것은 전술한 광물질 혼화재를 혼입한 콘크리트의 수산화칼슘의 소비에 기인하는 것으로 판단된다(Figs. 3 및 4의 (c)). 또한, 이 경우 혼화재 종류별 효과는 뚜렷하지 않으나, 대체적으로 3성분계 콘크리트가 2성분계 콘크리트보다 압축강도 비가 큰 것으로 나타났다.

4.3 질량 변화율

Figs. 5 및 6은 물-결합재비별로 침지재령 28, 56, 91, 182 및 365일 동안 침지시킨 콘크리트의 질량 변화율을 나타낸 것이다.

5% 황산 용액에 침지시킨 OPC 콘크리트의 경우, 물-결합재비에 관계없이 질량 변화율이 가장 큰 것으로 나타났으며, 침지재령 182일 및 365일에서 질량 감소율은 각각 25%, 50% 정도로, 매우 큰 질량 변화가 있는 것으로 나타났다. 반면에 5% 황산 용액에 침지시킨 BBC 및 TBC 콘크리트의 질량 변화율은 OPC 콘크리트보다 50% 정도 감소하는 것으로 나타났는데, 이는 광물질 혼화재의 포졸란 반응이 진행되면서 수산화칼슘이 소비되어 OPC 콘크리트보다 석고 및 에트린자이트의 생성이 감소되므로 이들의 연화 및 열화 작용이 저하되었기 때문인

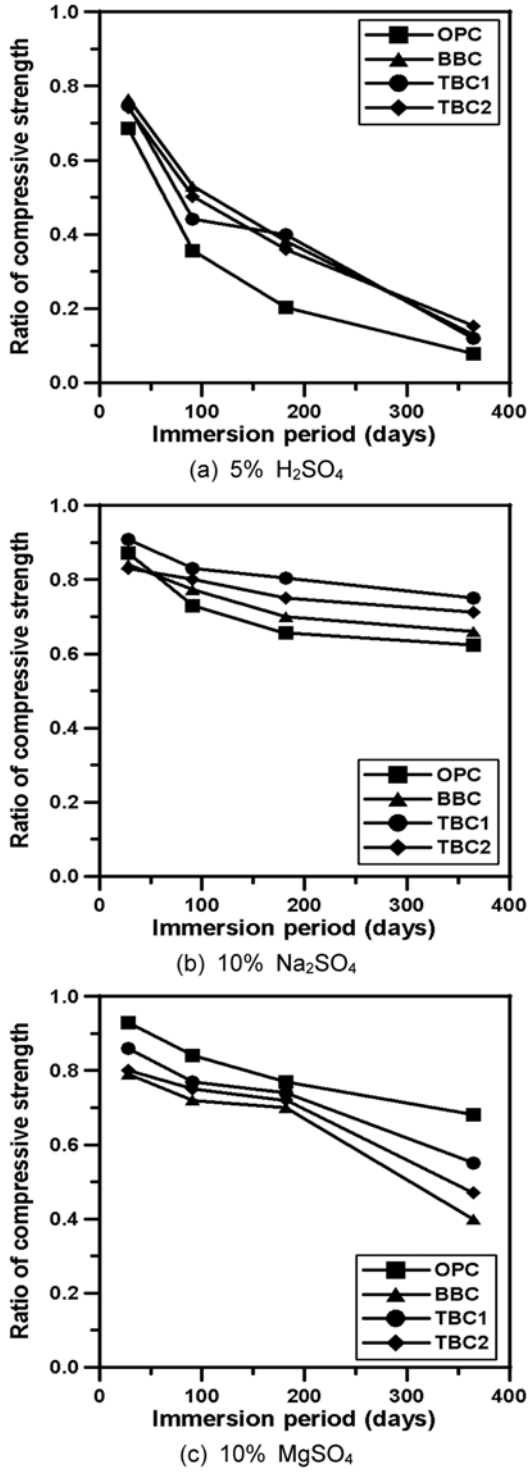

Fig. 3 Ratio of compressive strength of concrete (W/B = 32%)

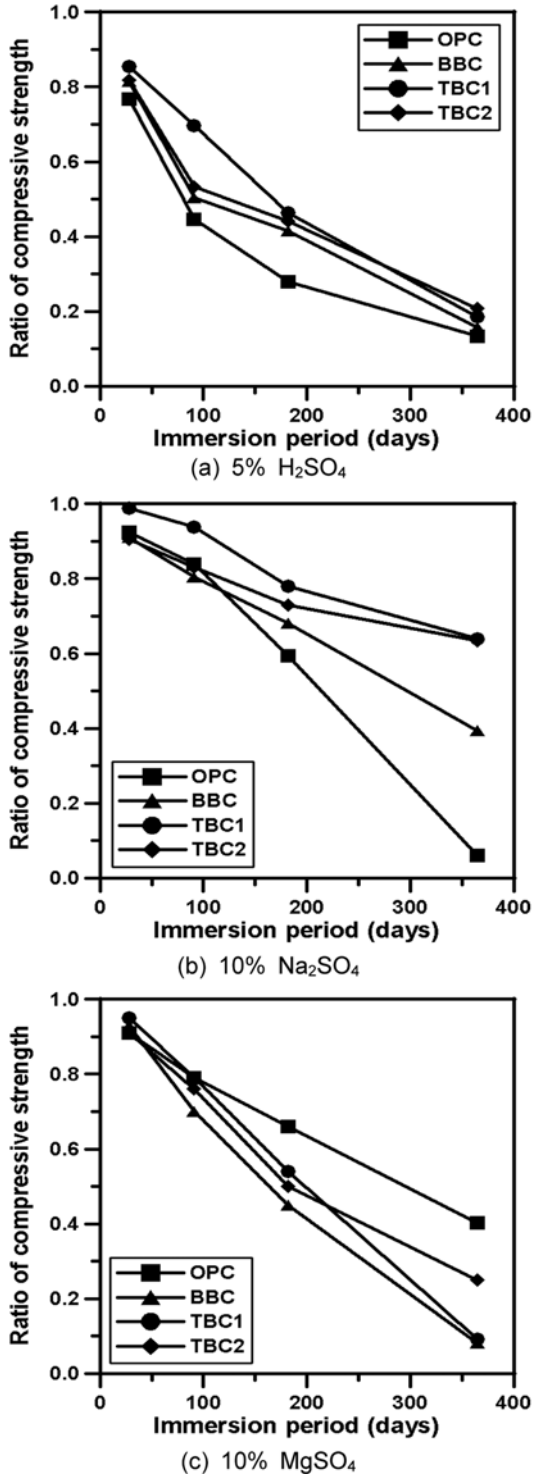

Fig. 4 Ratio of compressive strength of concrete (W/B = 43%)

것으로 판단된다.

10% 황산나트륨 용액에 침지시킨 콘크리트는 물-결합재비 32%의 경우 시험체 모두 질량 변화율이 거의 없는 것으로 나타났는데, 이는 낮은 물-결합재비로 인한 콘크리트 미세구조의 치밀화로 황산나트륨 침투의 열화 진행이 완화되었기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 황산나트륨 침투를 억제하기 위해서는 낮은 물-결합재비의 사용이 매우 유효한 것으로 나타났다. 한편, 물-결합재비 43%의 경우, OPC 및 BBC 콘크리트는 침지재령이 증가함에 따라 질량 감소율이 커지는 것으로 나타났으나, TBC1 및 TBC2 콘크리트의 질량 감소율은 거의 없는 것으로 나타났다. 이는 광물질 혼화재의 황산나트륨에 대한 저항성이 OPC에 고로슬래그 미분말을 치환한 2성분계 시멘트보다 2성분계 시멘트에 실리카퓸이나 플라이애쉬를 추가 혼입한 3성분계 시멘트가 보다 효과적이라는 것을 입증해 주는 것으로 판단된다.

10% 황산마그네슘 용액에 침지시킨 콘크리트의 경우, 물-결합재비에 관계없이 광물질 혼화재를 혼입한 콘크리

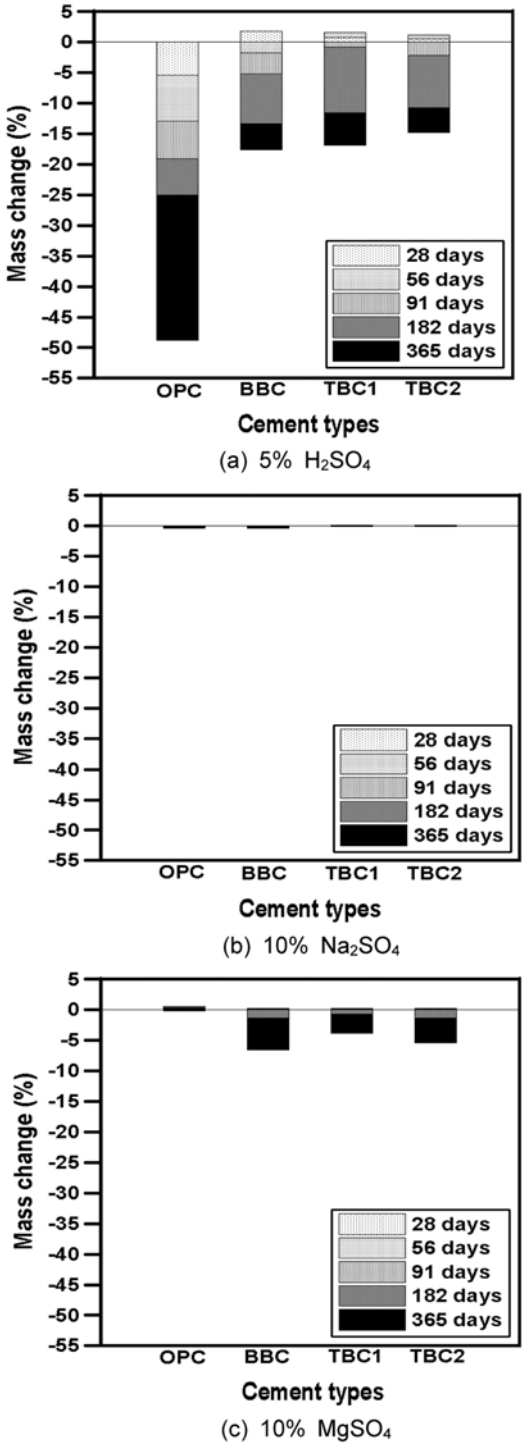

Fig. 5 Mass change of concrete (W/B = 32%)

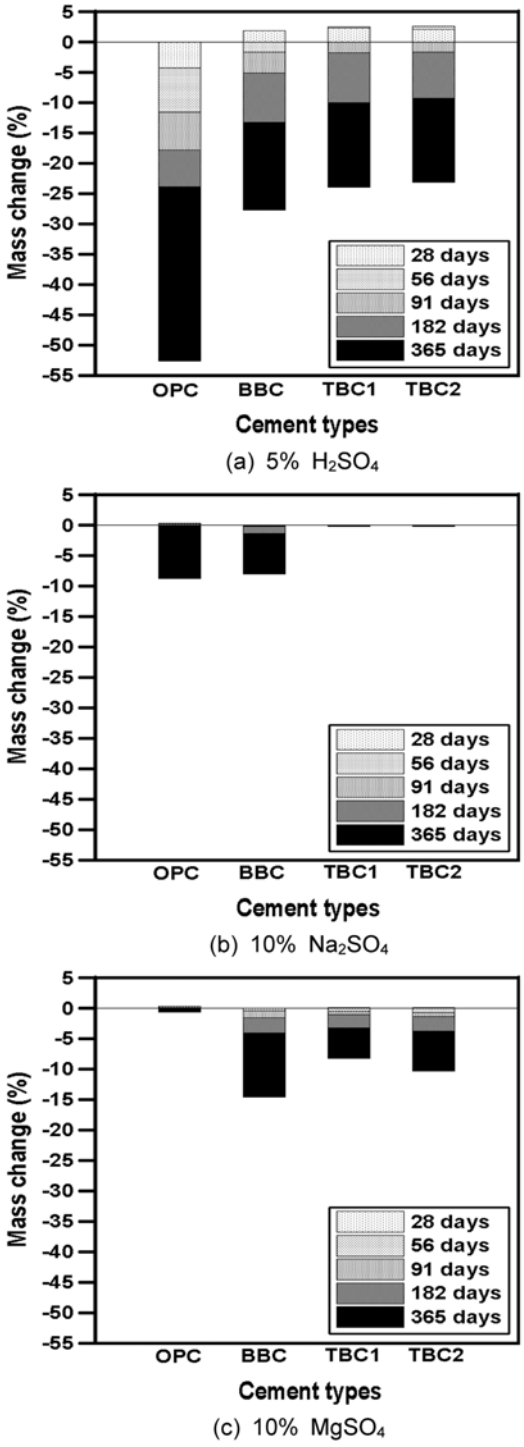

Fig. 6 Mass change of concrete (W/B = 43%)

트의 질량 감소율이 OPC 콘크리트보다 큰 것으로 나타났는데, 이는 전술한 대로 포졸란 반응시 수산화칼슘이 소비되어 황산마그네슘 침투시 수산화칼슘의 C-S-H 보호 작용이 저하되었기 때문인 것으로 판단된다.

또한, 황산마그네슘 침투가 황산나트륨 침투보다 질량 감소율이 증가하는 것은 수산화마그네슘이 실리카 겔과 반응함으로써 C-S-H는 점차적으로 칼슘을 잃고 비결합 재질의 규산마그네슘수화물로 전환되기 때문이다(식 (10)). 이 경우, 황산마그네슘 침투에 대한 저항성은 OPC, TBC1, TBC2 및 BBC 순으로, 광물질 혼화재의 혼입이 오히려 불리한 것으로 나타나, 토양 속, 지하수 등 황산마그네슘 환경에 노출된 콘크리트의 경우 광물질 혼화재의 사용에 주의하여야 할 것으로 사료된다. 반면에, 해수 환경의 경우 염화물의 존재로 수산화칼슘, 석고 및 에트린자이트의 용해도가 높기 때문에 광물질 혼화재의 사용이 황산염 저항성에 불리하지 않는 것으로 알려져 있다.

물-결합재비 43%인 OPC 콘크리트의 황산염 침투에 의한 질량 감소율은 황산나트륨 용액보다 황산마그네슘 용액의 경우가 크게 저하되는 것으로 나타나, OPC 콘크리

트의 황산마그네슘 침투에 대한 저항성이 매우 우수한 것으로 나타났다.

한편, 물-결합재비 28%인 콘크리트에 대해서 2% 황산 용액에 침지시킨 시편의 질량 변화율에 관한 실험 결과[18]를 보면, 시멘트 종류별 황산 침투 저항성은 3성분계(OPC+GGBFS+FA), 2성분계(OPC+FA) 및 OPC 순으로 크게 나타나 이 논문의 실험 결과와 동일한 경향을 보이는 것으로 나타났다.

4.4 황산 및 황산염 공격을 받은 콘크리트의 반응생성물

Fig. 7은 물-결합재비 43%에 대해서 황산 및 황산염 용액에 365일 동안 침지시킨 OPC, BBC 및 TBC 콘크리트 공시체의 침식 부위에 대한 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다.

5% 황산 용액에 침지한 콘크리트 공시체의 경우, 광물질 혼화재 혼입 유무에 관계없이 황산염 이온과 수화생성물과의 반응으로 인해 석고의 피크가 뚜렷하게 관찰되었으나, 에트린자이트가 검출되지 않았다. 이것은 콘크리트 내부에 산성분의 존재로 pH가 낮아지면서 모노설페이트와 에트린자이트가 안정성을 잃고 이들은 석고와 황산알루미늄으로 전환되며, 석고가 형성되어 있고 동시에 pH가 높게 유지되는 부위에서만 제한적으로 에트린자이트가 형성되기 때문이다.[19] 10% 황산나트륨 용액에 침지한 경우는 석고와 에트린자이트의 피크가 나타나, 이 2개의 수화물이 팽창과 균열을 일으키는 황산나트륨 침투의 주요 반응생성물인 것으로 나타났다. 한편, 10% 황산마그네슘 용액에 침지한 경우는 석고 및 에트린자이트 이외에 비교적 낮은 피크의 브루사이트가 관찰되어, 황산염 이온에 의한 반응생성물 뿐만 아니라 황산염 이온이 결합하고 있는 양이온(Mg^{2+})이 황산염 침투에 영향을 미치는 것이 입증되었다.

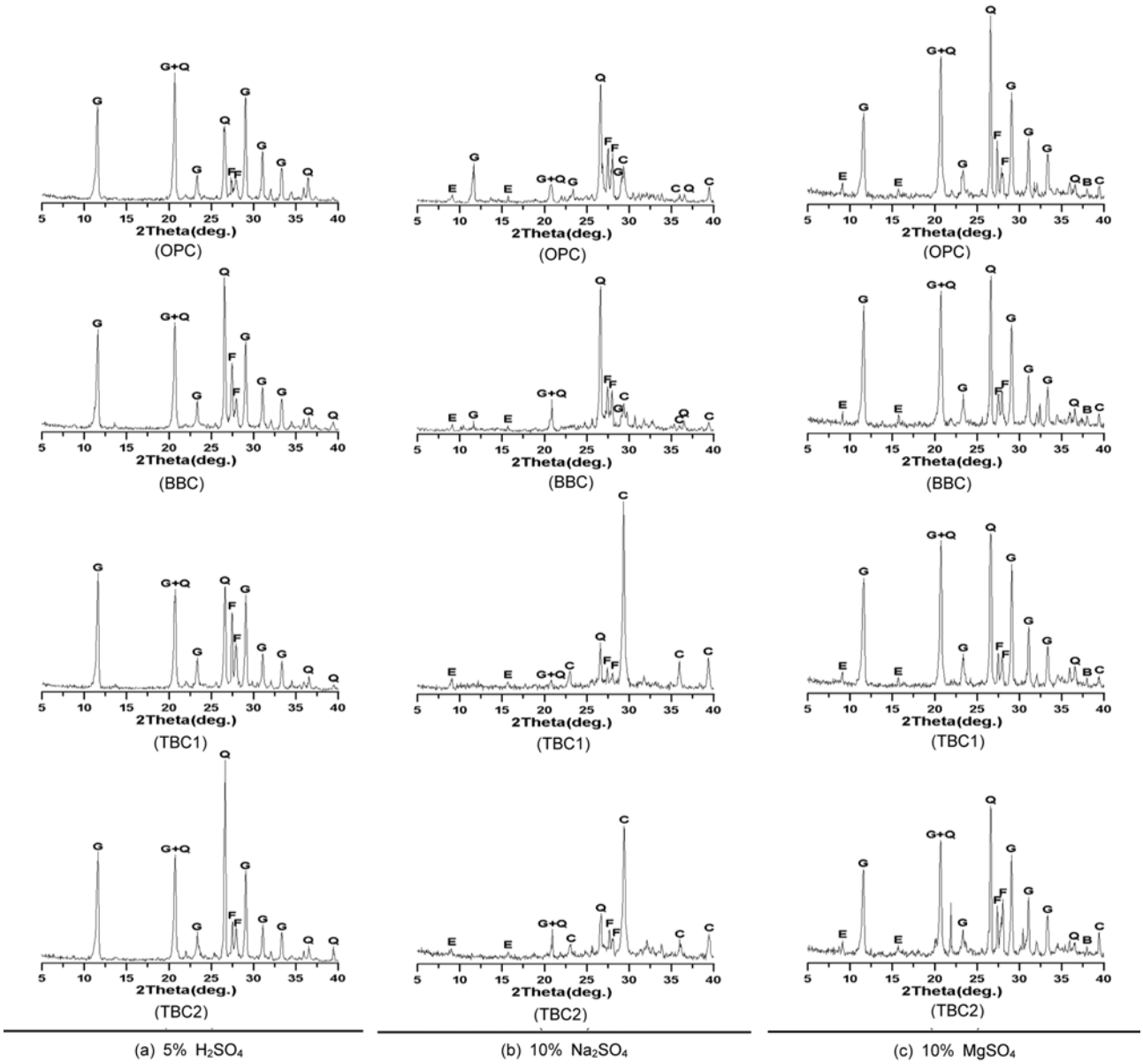

Fig. 7 XRD analysis of concrete specimens (G : Gypsum, E : Ettringite, B : Brucite, Q : Quartz, C : Calcite, F : Feldspar)

5. 결　　론

콘크리트의 황산 및 황산염 침투 저항성에 미치는 광물질 혼화재의 영향에 관한 실험연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 5% 황산 용액에 침지시킨 BBC 및 TBC 콘크리트의 질량 감소율은 물-결합재비에 관계없이 OPC 콘크리트보다 50% 정도 감소하는 것으로 나타났는데, 이는 광물질 혼화재의 포졸란 반응이 진행되면서 수산화칼슘이 소비되어 OPC 콘크리트보다 석고 및 에트린자이트의 생성이 감소되었기 때문인 것으로 판단된다.
2) 10% 황산나트륨 용액에 침지시킨 콘크리트는 물-결합재비 32%의 경우, 시험체 모두 질량 변화율이 거의 없는 것으로 나타났는데, 이는 낮은 물-결합재비로 인한 콘크리트 미세구조의 치밀화로 황산나트륨 침투의 열화 진행이 완화되었기 때문인 것으로 판단된다. 한편, 물-결합재비 43%의 경우, OPC 및 BBC 콘크리트는 침지재령이 증가함에 따라 질량 감소율이 커지는 것으로 나타났으나, TBC1 및 TBC2 콘크리트의 질량 감소율은 거의 없는 것으로 나타났는데, 이는 광물질 혼화재의 황산나트륨에 대한 저항성이 2성분계 시멘트보다 3성분계 시멘트가 보다 효과적이라는 것을 입증해 주는 것으로 판단된다.
3) 10% 황산마그네슘 용액에 침지시킨 콘크리트의 경우, 물-결합재비에 관계없이 광물질 혼화재를 혼입한 콘크리트의 질량 감소율이 OPC 콘크리트보다 큰 것으로 나타났는데, 이는 광물질 혼화재 혼입에 따른 포졸란 반응시 수산화칼슘이 소비되어 황산마그네슘 침투시 수산화칼슘의 C-S-H 보호 작용이 저하되었기 때문인 것으로 판단된다.
4) 이 연구에 사용된 시멘트 종류 중 3성분계 시멘트가 황산 및 황산나트륨 용액에 대한 저항성이 가장 우수한 것으로 나타나, 황산 및 황산나트륨 용액에 노출된 경우, 3성분계 콘크리트의 사용이 증가될 것으로 기대된다. 한편, 황산마그네슘 용액에 대한 저항성은 2성분계 및 3성분계 콘크리트가 OPC 콘크리트보다 저하되는 것으로 나타나, 토양 속, 지하수 등 황산마그네슘 환경에 노출된 콘크리트의 경우 광물질 혼화재의 사용에 주의하여야 할 것으로 사료된다.

감사의 글

이 연구는 국토해양부의 지원사업인 콘크리트코리아연구단의 “고성능・다기능 콘크리트의 개발 및 활용기술” 과제에 의해 수행되었으며, 이에 관계자 여러분께 감사드립니다.

참고문헌

1. Mehta, P. K., “Mechanism of Sulfate of Attack on Portland Cement Concrete-Another Look,” *Cement and Concrete Research*, Vol. 13, No. 3, 1983, pp. 401~406.
2. 박영식, 서진국, 이재훈, 신영식, “황산염의 침해를 받는 고강도 콘크리트의 강도특성과 물성 변화,” 콘크리트학회 논문집, 10권, 5호, 1998, pp. 117~128.
3. 문한영, 이승태, 김홍삼, 김성수, “화학적 침식을 받는 포틀랜드계 시멘트 모르타르의 저항성 평가,” 대한토목학회 논문집, 22권, 1-A호, 2002, pp. 181~191.
4. 이승태, “메타카올린 혼합 시멘트 경화체의 황산마그네슘 침식 및 성능저하 모드,” 콘크리트학회 논문집, 21권, 1호, 2009, pp. 21~27.
5. Santhanam, M., Cohen, M. D., and Olek, J., “Mechanism of Sulfate Attack : A Fresh Look Part 2 : Proposed Mechanisms,” *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, No. 3, 2003, pp. 341~346.
6. Shazali, M. A., Baluch, M. H., and Al-Gadhib, A. H., “Predicting Residual Strength in Unsaturated Concrete Exposed to Sulfate Attack,” *Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol. 18, No. 3, 2006, pp. 343~354.
7. Al-Amoudi, O. S. B., “Sulfate Attack and Reinforcement Corrosion in Plain and Blended Cements Exposed to Sulfate Environments,” *Building and Environment*, Vol. 33, No. 1, 1998, pp. 53~61.
8. Wee, T. H., Suryavanshi, A. K., Wong, S. F., and Anisur Rahman, A. K. M., “Sulfate Resistance of Concrete Containing Mineral Admixtures,” *ACI Materials Journal*, Vol. 97, No. 5, 2000, pp. 536~549.
9. 문한영, 전중규, 김홍삼, “광물질혼화재 혼합 시멘트 경화체의 황산 침식에 대한 저항성,” 대한토목학회 논문집, 25권, 1A호, 2005, pp. 1~8.
10. 김명식, 백동일, “ 침해를 받는 부순모래 모르타르의 단위중량 및 압축강도 특성,” 대한토목학회 논문집, 27권, 4A호, 2007, pp. 585~591.
11. JSTM C 7401, “コンクリートの溶液浸せきによる耐薬品性試驗方法,” *Japanese Industrial Standard*, 1999, pp. 1~10.
12. Monteny, J., Vincke, E., Beeldens, A., Taerwe, L., Van Gemert, D., and Verstraete, W., “Chemical, Microbiological, and in Situ Test Methods for Biogenic Sulfuric Acid Corrosion of Concrete,” *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, No. 4, 2000, pp. 623~634.
13. Mangat, P. S. and Khatib, J. M., “Influence of Fly Ash, Silica Fume, and Slag on Sulfate Resistance of Concrete,” *ACI Materials Journal*, Vol. 92, No. 5, 1995, pp. 542~552.
14. Shanahan, N. and Zayed, A., “Cement Composition and Sulfate Attack Part”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 37, No. 4, 2007, pp. 618~623.
15. Santhanam, M., Cohen, M. D., and Olek, J., “Mechanism of Sulfate Attack : A Fresh Look Part 1 : Summary of Experimental Results,” *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, No. 6, 2002, pp. 915~921.
16. Bleszynski, R., Hooton, R. D., Thomas, M. D. A., and Rogers, C. A., “Durability of Ternary Blend Concrete with Silica Fume and Blast-Furnace Slag: Laboratory and Outdoor Exposure Site Studies,” *ACI Materials Journal*, Vol. 99, No.

5, 2002, pp. 499~508.
17. ASTM C 1012, *Standard Test Method for Length Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to Sulfate Solution*, American Society for Testing and Materials, 2007, pp. 1~6.
18. Li, G. and Zhao, X., "Properties of Concrete Incorporating Fly Ash and Ground Granulated Blast-Furnace Slag," *Cement and Concrete Composites*, Vol. 25, Issue 3, 2003, pp. 293~299.
19. Skalny, J., Marchand, J., and Odler, I., *Sulfate Attack on Concrete*, Spon Press, 2002, pp. 101~102.

요 약 하수도, 오·폐수, 토양 속, 지하수 및 해수 등의 환경에 건설되는 콘크리트 구조물은 산 및 황산염에 노출되어 있다. 이 같은 산 및 황산염 침투로 포틀랜드 시멘트 중의 수화생성물과 산 및 황산염 이온이 반응하여 팽창 수화물을 생성함으로써 콘크리트에 팽창 및 균열을 발생시켜, 결국 콘크리트 매트릭스에 손상을 일으킨다. 따라서 이 연구의 목적은 콘크리트의 황산 및 황산염 침투 저항성에 미치는 광물질 혼화재의 영향을 평가하여, 황산 및 황산염 침투에 대한 고저항성 콘크리트를 제시하는 것이다. 이를 위하여 광물질 혼화재의 형태 및 비율을 변화시킨 OPC, 2성분계 및 3성분계의 3가지 종류의 시멘트를 사용하여 물-결합재비 32% 및 43%인 콘크리트를 제조하였다. 제작된 콘크리트 시편은 민물, 5% 황산, 10% 황산나트륨 및 10% 황산마그네슘 용액에 재령 28, 56, 91, 182 및 365일 동안 각각 침지시켰다. 콘크리트의 황산 및 황산염 침투 저항성을 평가하기 위하여 외관변화 관찰과 압축강도 비 및 질량 변화율을 측정하였다. 그 결과, 광물질 혼화재를 혼입한 콘크리트의 황산 및 황산나트륨 침투에 대한 저항성은 OPC 콘크리트 경우보다 훨씬 우수한 것으로 나타났으나, 황산마그네슘의 경우 비결합재질의 규산마그네슘수화물(M-S-H)의 형성으로 광물질 혼화재를 혼입한 콘크리트가 OPC 콘크리트보다 불리한 것으로 나타났다.

핵심용어 : 산 침투, 황산염 침투, 황산, 황산나트륨, 황산마그네슘