

수중불분리성 콘크리트의 해수침식에 대한저항성 평가

Assessment on the Seawater Attack Resistance of Antiwashout Underwater Concrete

문 한 영*, 김 성 수**, 안 태 송***, 이 승 태****, 김 종 필*****
Han-Young Moon, Seong-Soo Kim, Tae-Song Ahn, Seung-Tae Lee, Jong-Pil Kim

ABSTRACT

In case of constructing the concrete structures under seawater environment, the concrete suffers from deterioration due to penetration of various ions such as chloride, sulfate and magnesium in seawater. In the present study, Immersion tests with artificial seawater were carried out to investigate the resistance to seawater attack of antiwashout underwater concrete.

From the results of compressive strength, it was found that blended cement concrete due to mineral admixtures such as fly ash(FA) and ground granulated blast-furnace slag(SGC), were superior to ordinary portland cement concrete with respect to the resistance to seawater attack.

Moreover, XRD analysis indicated that the formed reactants of ordinary portland cement paste by sulfate and magnesium ions led to the deterioration of concrete. As expected, however, the blended cements with FA or SGC have a good resistance to seawater attack.

This paper would discuss the mechanism of seawater deterioration and beneficial effects of antiwashout underwater concretes with mineral admixtures.

1. 서론

해양환경 혹은 하수나 공장폐수 등 가혹한 환경 하에 노출되는 콘크리트 구조물은 물리적 침식 및 해수 중의 각종 염류에 의한 화학적 침식으로 인하여 성능저하가 일어나게 된다. 이러한 성능저하는 해상의 파력, 조력 및 동결융해작용 등 물리적 요인에 의한 것과 해수 중의 염소이온, 나트륨이온, 황산염이온, 마그네슘이온 등의 염류들이 시멘트 수화물과의 반응하여 생긴 반응생성물에 의한 화학적 요인으로 크게 나눌 수 있다. 특히 해수의 여러 유해이온은 콘크리트구조물 자체를 침식시키거나 콘크리트 중의 철근을 부식시키기 때문에 해양환경에 콘크리트구조물을 건설할 경우 재료의 선정 및 시공 등에 세심한 주의가 요구되는 것은 주지의 사실이다.

또한 이미 선진외국에서는 수중불분리성 콘크리트의 물성에 대한 연구는 거의 완성된 단계로 현재는 고강도, 고유동 수중불분리성 콘크리트의 개발에 대한 연구가 주로 진행되고 있으며, 동시에 수중불분리성 콘크리트의 화학저항성에 대한 연구도 현재 활발히 진행되고 있다고 한다.

* 정회원, 한양대학교 토목공학과 교수
** 정회원, 대진대학교 토목공학과 교수
*** 정회원, 한국도로공사 도로연구소 재료연구실 실장
**** 정회원, 한양대학교 대학원 토목공학과 박사과정
***** 정회원, 대진대학교 대학원 토목공학과 석사과정

그러나, 국내에서는 지금까지도 수중불분리성 혼화제의 성능평가와 수중불분리성 콘크리트의 기초물성에 대한 연구는 많이 진행되고 있지만 수중불분리성 콘크리트의 화학저항성에 관한 연구는 거의 찾아보기 힘든 실정이며, 수중불분리성 혼화제를 사용한 수중불분리성 콘크리트의 해수침식에 대한 저항성을 평가하는 정확한 방법도 확립되어 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 수중불분리성 콘크리트의 해수침식에 대한 저항성을 평가하기 위한 기초자료를 확보하기 위하여 국내에서 생산되는 시멘트 중 보통포틀랜드시멘트와 보통포틀랜드시멘트에 플라이애시를 20%, 고로슬래그미분말을 50%를 각각 치환한 시멘트로써 제조한 콘크리트를 2배농도 인공해수에 침지한 후, 공시체의 압축강도 변화를 측정하였다. 또한 X-ray 회절분석을 통하여 해수침식으로 인하여 생성된 반응생성물을 관찰하였으며 이러한 실험결과를 바탕으로 하여 해수환경에 위치한 수중불분리성 콘크리트구조물의 성능저하 메카니즘 및 원인에 대하여 고찰하였다.

2. 콘크리트의 해수침식에 의한 성능저하 메카니즘

콘크리트가 해수환경에 접할 경우 해수 중의 유해이온들이 콘크리트의 공극을 통하여 내부로 침투하게 되며, 이러한 유해이온은 시멘트 수화물과 반응하여 반응생성물을 형성하게 되어 콘크리트구조물에 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. 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 보고되고 있다. 또, 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 알려져 있다.

해수 중의 이온들이 시멘트 경화체 속으로 침투하여 반응생성물을 형성하는 과정은 Fig. 1과 같이 나타낼 수 있다. 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 형성되며, 이러한 반응생성

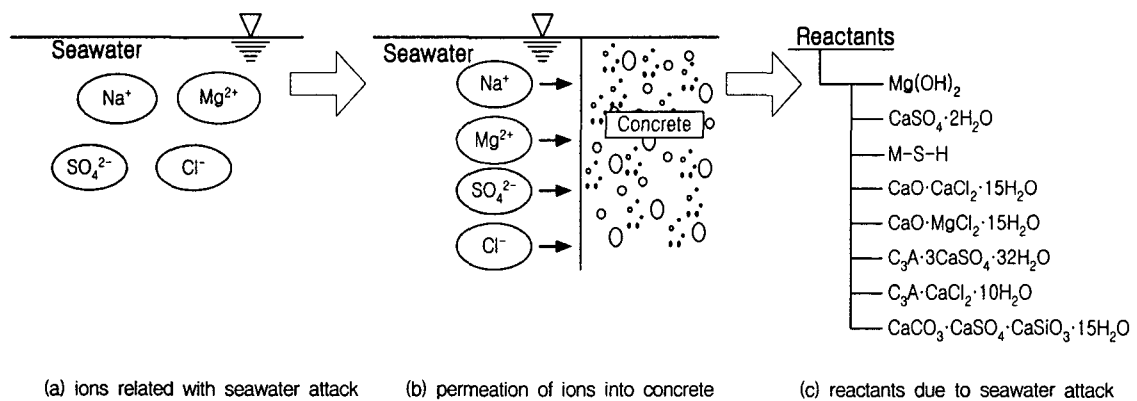


Fig. 1 Schematic diagram on seawater attack of concrete
 물 중 Mg^{2+} 이온에 의하여 생성되는 brucite, magnesium silicate hydrate 및 magnesium oxychloride는 콘크리트 표면의 토포케미칼반응(topochemical reaction)으로 인하여 심각한 성능저하를 일으키는 주요

한 원인이 되기도 한다.

따라서 시멘트 경화체의 해수침식에 대한 저항성을 향상시키기 위한 방안이 제안되었으나, 일반적으로 콘크리트 조직구조의 밀실화가 그 주류를 이루고 있다.

3. 실험개요

3.1 사용재료

(1) 시멘트

보통포틀랜드시멘트(이하 OPC로 약함) 및 플라이애시(이하 FA로 약함)와 고로슬래그미분말(이하 SG로 약함)을 사용하였으며, 화학성분 및 물리적 성질은 Table 1과 같다.

Table 1 Chemical composition and physical properties of cement and mineral admixtures

| Items Types | Chemical composition (%) | | | | | | Ig, loss (%) | Specific gravity | Blaine (cm ² /g) |
|----------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-----------------|--------------|------------------|-----------------------------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | | | |
| OPC | 21.95 | 6.59 | 2.81 | 60.1 | 3.32 | 2.11 | 2.58 | 3.15 | 3,112 |
| FA | 67.70 | 25.00 | 2.85 | 2.0 | 0.90 | - | 3.47 | 2.15 | 3,274 |
| SGC | 32.30 | 14.80 | 0.40 | 44.1 | 5.50 | 1.00 | 1.10 | 2.80 | 4,580 |

(2) 골재

잔골재는 바다모래를 세척한 세척해사를 사용하였으며, 굵은골재는 최대치수 25mm인 쇄석을 사용하였다. 골재의 물리적 성질은 Table 2와 같다.

Table 2 Physical properties of aggregates

| Items Types | Specific gravity | Absorption (%) | Percentage of solid (%) | Abrasion ratio (%) | F.M. | Unit weight (kg/m ³) |
|----------------|------------------|----------------|-------------------------|--------------------|------|----------------------------------|
| Fine agg. | 2.60 | 0.94 | 56.8 | - | 2.60 | 1,475 |
| Coarse agg. | 2.74 | 0.78 | 65.4 | 28.9 | 6.47 | 1,741 |

(3) 수중불분리성 혼화제 및 고성능감수제

수중불분리성 혼화제(이하 AWA로 약함)는 주성분이 셀룰로오스계 HPMC (Hydroxy-propyl methyl Cellulose)인 증점제를, 고성능감수제(이하 HRWR로 약함)는 셀룰로오스계 수중불분리성혼화제와 적합성이 좋은 멜라민계를 사용하였다. 혼화제의 화학성분 및 물리적 성질은 Table 3과 같다.

Table 3 Chemical composition and physical properties of chemical agents

| Items Types | Main composition | Appearance | Density (kg/ℓ) | Content of chloride (%) | Amount of dosage (W×%) |
|----------------|------------------|-------------------|----------------|-------------------------|------------------------|
| AWA | HPMC | White powder | 0.8±0.1 | - | 1.2 |
| HRWR | Melamine | Semi-brown liquid | 1.23±0.02 | 10±1 | 40±2 |

(4) 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 인공해수로서 교체하여 사용하였다.

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

| NaCl | MgCl ₂ · 6H ₂ O | Na ₂ SO ₄ | CaCl ₂ | KCl |
|-------|---------------------------------------|---------------------------------|-------------------|------|
| 50.86 | 10.40 | 8.18 | 2.32 | 1.39 |

3.2 콘크리트의 제작 및 배합

3종류의 수중불분리성 콘크리트 공시체(φ10×20 cm)를 제작하였으며, 콘크리트 배합은 Table 5와 같다.

Table 5 Mix proportion of concrete

| Items Types | Gmax (mm) | Slump flow (cm) | Air (%) | W/B (%) | S/a (%) | Unite weight (kg/m ³) | | | | | | AWA (W×%) | HRWR (C×%) |
|----------------|--------------|--------------------|------------|------------|------------|-----------------------------------|-----|----|-----|-----|-----|--------------|---------------|
| | | | | | | C | W | FA | GS | S | G | | |
| OPC | 25 | 50±5 | 4% 이하 | 50 | 42 | 420 | 210 | 0 | 0 | 674 | 909 | 1.2 | 1.8 |
| FAC | | | | | | 336 | | 84 | 0 | 660 | 890 | | |
| SGC | | | | | | 210 | | 0 | 210 | 664 | 896 | | |

2.3 실험방법

(1) 수중불분리성 콘크리트의 압축강도 측정

φ10×20cm의 원주형 공시체를 제작 2일 후 탈형하여 강도 200kg/cm² 이상이 발현될 때까지 수중에서 표준양생 후 인공해수에 침지하여 소정의 재령에서 압축강도를 KS F 2405에 의하여 측정하였으며, 성능저하 지수(Deterioration Factor)를 다음의 식으로 계산하였다.

$$DF (\%) = \frac{f_w - f_s}{f_w} \times 100$$

여기서, DF : 성능저하 지수 (%)

f_w : 담수에 침지한 콘크리트의 압축강도 (kg/cm²)

f_s : 인공해수에 침지한 콘크리트의 압축강도 (kg/cm²)

(2) X-ray 회절분석 측정

인공해수에 침지시킨 시멘트 페이스트를 분말법에 의하여 X-ray 회절분석을 실시하였다. 이때, 측정 조건은 CuKα (Nikel filter) : 36kv, 20mA, Scanning Speed : 5° /min, Full Scale : 7000cps, 2θ : 5~60° 로 하였다.

4. 실험 결과 및 고찰

4.1 해수침식에 의한 수중불분리성 콘크리트의 압축강도 감소

200kg/cm² 이상의 강도가 발현될 때까지 표준양생한 수중불분리성 콘크리트를 담수 및 인공해수에 침지하여 재령별 압축강도를 측정 결과를 정리하여 Fig.1에 나타내었다.

Fig. 1에서 담수에 침지한 3종류 수중불분리성 콘크리트의 압축강도는 재령에 따라 증가하였으며 침지재령 56일 이후에서 SGC 콘크리트의 압축강도 발현이 가장 좋은 결과를 나타내었다.

한편, 인공해수에 침지한 수중불분리성 콘크리트는 침지재령 91일에서 해수 중의 유해이온에 의한 침식으로 인하여 압축강도가 감소하는 현상이 나타남을 알 수 있었다. 특히 OPC 콘크리트의 경우, 침지재령 91일에서의 압축강도가 272 kg/cm² 정도로써 오히려 침지재령 28일의 압축강도보다도 작게 나타났다. 그 이유는 OPC의 조성광물 중 C₃S 및 C₂S의 수화반응으로 생성된 Ca(OH)₂가 해수 중의 SO₄²⁻ 및 Mg²⁺ 이온과 반응하여 gypsum 및 Mg(OH)₂를 생성하므로써 콘크리트의 조직구조를 연화시키기 때문으로 생각된다. 그러나, 광물질혼화재를 혼합한 혼합시멘트계 콘크리트는 FA 및 SG의 포졸란반응 및 잠재수경성의 영향으로 콘크리트의 조직구조를 밀실화시켜 유해이온의 침투가 억제될 뿐만 아니라 반응생성물을 형성하기 위하여 필요한 Ca⁺이온이 콘크리트와 같은 고알칼리성 환경에서는 불용해성 물질로 구속되기 때문에 압축강도의 감소가 OPC 콘크리트에 비하여 현저히 작게 나타났다고 생각된다.

Fig. 3은 담수에 침지한 콘크리트의 압축강도에 대한 인공해수에 침지한 콘크리트의 압축강도를 성능저하지수(DF)로 나타내어 정리한 것으로써 침지재령에 관계없이 OPC 콘크리트의 DF가 혼합시멘트계 콘크리트보다 크게 나타남을 알 수 있다. 한편 FAC 및 SGC 콘크리트의 경우, 해수의 유해이온에 의한 반응생성물이 콘크리트의 공극을 메우기 때문에 침지재령 56일까지의 DF가 음(-)의 값으로 나타났으며 침지재령 91일에서 OPC 콘크리트의 DF는 22.1%로써 FAC 및 SGC 콘크리트의 8.9 및 3.7%보다 각각 약 2.5 및 6.0배의 높은 값을 나타냄을 알 수 있었다.

4.2 X-ray 회절분석에 의한 페이스트의 반응생성물 조사

해수침식을 받은 시멘트 경화체의 반응생성물을 알아보기 위하여 3종류 시멘트 페이스트를 인공해수에 91일간 침지한 후의 XRD 분석결과를 나타낸 것이 각각 Fig. 4, Fig. 5 및 Fig. 6이다.

Fig. 4는 OPC 페이스트의 해수침식으로 인한 반응생성물의 XRD 분석결과를 나타낸 것으로써 인공해수 중에 함유되어 있는 SO₄²⁻ 이온의 영향으로 ettringite 및 gypsum의 피크가 나타났으며 Mg²⁺이온과 시멘트 수화물의 반응으로 생성된 brucite의 피크도 관찰할 수 있었다. 또한 인공해수 중의 Cl⁻ 이온이 시멘트 경화체 속으로 침투하므로써 생성된 Friedel's salt도 확인할 수 있었으며 해수의 작용으로 인한 thaumasite의 피크도 나타났음을 확인할 수 있었다. 특히 OPC 페이스트의 portlandite 피크강도가 FAC 및 SGC 페이스트보다 크게 나타나므로써 이후의 재령에서 해수 중 유해이온과의 반응으로 인한 성능저하 현상이 더 심화될 것으로 생각된다. 한편 침지재령 91일에서 혼합시멘트계 페이스트의 XRD 분석결과를 나타낸 것이 Fig. 4 및 Fig. 5로써, 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 있었다.

4. 결론

- (1) 3종류 수중불분리성 콘크리트를 인공해수에 91일동안 침지하여 압축강도를 측정한 결과, 보통포틀랜드시멘트 콘크리트의 압축강도가 인공해수 중 유해이온의 침투로 인한 반응생성물의 영향으로 재령에 관계없이 혼합시멘트계 콘크리트의 압축강도보다 작은 결과를 나타내었다.
- (2) 인공해수에 침지한 보통포틀랜드시멘트 콘크리트의 성능저하지수는 침지재령 91일에서 22.1%로써 플라이애시 및 고로슬래그미분말을 혼합한 콘크리트의 8.9 및 3.7%보다 각각 약 2.5 및 6.0배의 높은 값을 나타내므로써 해수침식에 의한 성능저하가 가장 크게 일어났음을 알 수 있다.
- (3) 인공해수에 91일간 침지한 시멘트 페이스트의 반응생성물을 XRD분석한 결과, SO₄²⁻, Mg²⁺ 및 Cl⁻ 이

온의 영향으로 ettringite, gypsum, brucite 및 Friedel's salt의 피크가 검출되었다. 혼합시멘트계 페이스트의 반응생성물이 피크강도가 보통포틀랜드시멘트 페이스트의 경우보다 작음을 알 수 있다.

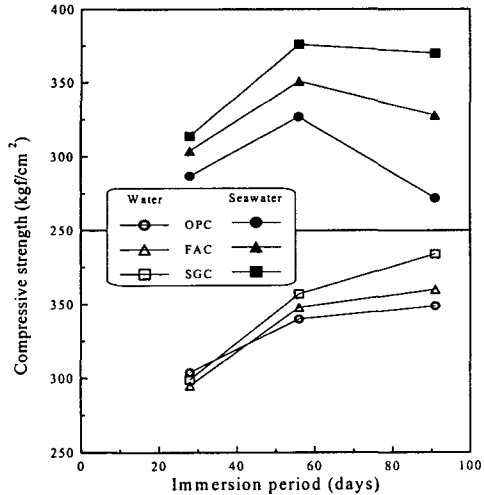


Fig. 2 Compressive strength of antiwashout underwater concretes immersed in water and artificial seawater

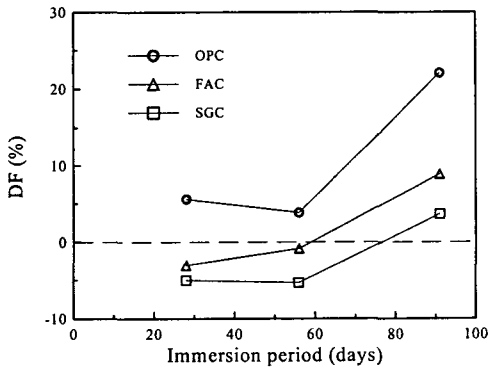


Fig. 3 DF of antiwashout underwater concretes with immersion period

참고문헌

1. 文翰英, 金成秀, 安泰松, 李在俊, “수중불분리성콘크리트의 기초 물성에 대한 실험적 연구”, **대한토목학회 학술발표회 논문집**, pp. 253-256, 1998.
2. 文翰英, 金成秀, “化學藥品溶液에 浸漬한 콘크리트의 劣化에 대한 研究”, **大韓土木學會論文集**, 第 12卷, 第 2號, 1992.

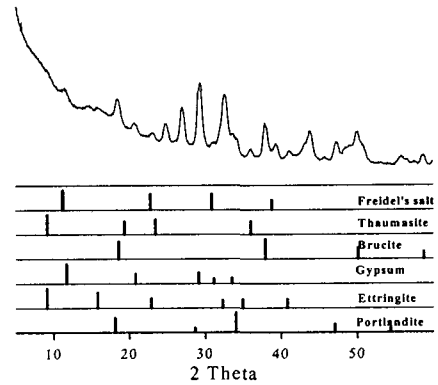


Fig. 4 XRD pattern of OPC paste immersed in artificial seawater

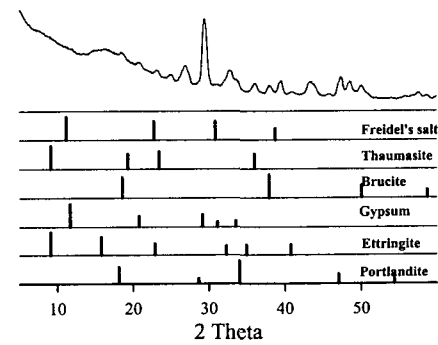


Fig. 5 XRD pattern of FAC paste immersed in artificial seawater

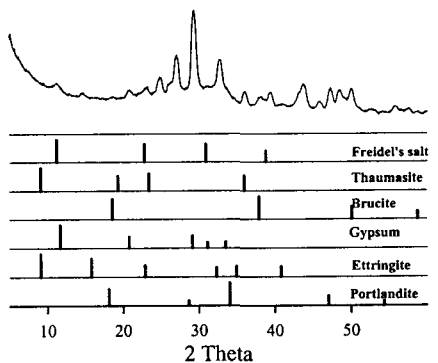


Fig. 6 XRD pattern of SGC paste immersed in artificial seawater