

해수를 사용한 혼합시멘트계 콘크리트의 동결융해 저항성

Freeze-Thaw Resistance of Blended Cement Concrete using Seawater

문 한 영^{*} 김 성 수^{**} 이 승 태^{***} 김 종 필^{****} 박 광 필^{*****}
Moon, Han Young Kim, Seung Soo Lee, Seung Tae Kim, Jong Pil Park, Kwang Pil

ABSTRACT

The durability of concrete involves resistance to freeze-thaw action, corrosion, permeation, carbonation, chemical attack and so on. Generally, properties of concrete have been well understood under the separate action of these deterioration mechanisms. However, in practice, the degradation of concrete usually is the result of combined action of physical and chemical attack and can be accelerated by the combined action of several deterioration mechanisms.

In the present study, to evaluate the combined deterioration by freeze-thaw action and seawater attack, ground granulated blast-furnace slag or silica fume concrete with water or seawater as mixing water was exposed to 210 cycles of freeze-thaw action. Tests were conducted to determine the relative dynamic modulus of elasticity and compressive strength. Furthermore, The XRD, SEM and EDS analysis were performed on the deteriorated part of concrete due to freeze-thaw action and seawater attack.

1. 서 론

콘크리트 구조물의 내구성 저하요인으로는 일반적으로 동결융해, 철근부식, 중성화 및 화학적 침식작용 등으로 분류할 수 있으며, 콘크리트의 성능저하 요인들에 대한 각각의 연구는 국내·외적으로 많이 수행되었다고 생각된다. 그러나, 두 가지 이상의 복합적인 요인에 의한 콘크리트의 성능저하 메커니즘의 규명 및 이들에 관련한 연구성과는 그리 많지 않은 실정이다.

해양환경에 노출된 콘크리트 구조물의 성능저하는 해상의 파력, 조력 및 동결융해작용 등 물리적 요인에 의한 것과 해수 중의 염소이온, 나트륨이온, 황산염이온, 마그네슘이온 등의 염류들이 시멘트수화물과의 반응하여 생긴 반응생성물에 의한 화학적 요인으로 크게 나눌 수 있다. 특히, 한랭지역의 해양환경에 노출된 콘크리트 구조물은 동결융해작용 뿐만 아니라 해수침식에 의한 성능저하도 발생하기 때문에 2종류의 침식요인에 대하여 모두 고려할 필요가 있다.

따라서 본 연구에서는 동결융해작용 및 해수침식에 의한 콘크리트의 성능저하 정도를 평가할 목적으

* 정회원, 한양대학교 토목공학과 교수

** 정회원, 대진대학교 토목공학과 교수

*** 정회원, 한양대학교 대학원 토목공학과 박사과정 수료

**** 정회원, 한양대학교 대학원 토목공학과 박사과정

***** 정회원, 대진대학교 대학원 토목공학과 석사과정

로 담수 및 해수를 배합수로 사용한 6종류의 콘크리트를 제조하여 ASTM C 666방법에 준하여 동결융해 저항성실험을 실시하였다. 또 동결융해작용 및 해수침식에 의한 콘크리트의 압축강도변화를 알아보기 위하여 90 및 210사이클에서 압축강도를 측정하여 수중양생한 동일재령의 콘크리트의 압축강도와 비교, 분석하였으며, 동결융해작용에 의한 콘크리트의 반응생성물을 조사하기 위하여 X선 회절분석, SEM 및 EDS분석을 실시하여 콘크리트의 성능저하 원인에 대하여 고찰하였다.

2. 실험개요

2.1 사용재료

(1) 시멘트 및 광물질혼화재 : 보통포틀랜드시멘트(이하 OPC로 약함) 및 고로슬래그미분말(이하 SG로 약함)과 실리카흄(이하 SF로 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
SG	33.5	14.5	0.67	41.7	5.38	2.70	0.09	2.92	4,450
SF	91.2	1.3	0.8	0.7	0.3	-	2.3	2.20	204,700

(2) 골재 : 잔골재는 비중 2.60, 조립율 2.8인 강모래를 사용하였으며, 굵은 골재는 최대치수 25mm인 경기도 광주 퇴촌산 부순돌을 사용하였다. 골재의 물리적 성질은 Table 2와 같다.

Table 2. Physical properties of aggregates

Items Types	G _{MAX} (mm)	Specific gravity	Absorption (%)	F.M.
Fine agg.	-	2.60	0.8	2.8
Coarse agg.	25	2.67	0.78	-

(3) 화학혼화제 : 콘크리트의 단위수량 저감과 연행공기를 발생시키기 위하여 비중 1.09±0.02의 리그닌계 AE감수제를 사용하였다.

(4) 배합수 : 콘크리트 제조에 사용된 배합수는 담수 및 인공해수(이하 해수로 약함)를 사용하였으며, 인공해수는 ASTM D 1141에 준하여 Table 3과 같이 제조하였다.

Table 3. Composition of artificial seawater (g/l)

NaCl	MgCl ₂ · 6H ₂ O	Na ₂ SO ₄	CaCl ₂	KCl
25.43	5.20	4.09	1.16	0.69

2.2 콘크리트의 제작 및 배합

6종류의 콘크리트 공시체($\phi 10 \times 20$ cm)를 제작하였으며, 콘크리트 배합은 Table 4와 같다.

Table 4. Mix proportion of concrete

Items Types	Mixing water	G_{MAX} (mm)	Slump (cm)	Air (%)	W/B (%)	S/a (%)	Unite weight (kg/m ³)						Agent (B×%)
							W	C	SG	SF	S	G	
OPC-W	Water	25	15±1	4.5±0.5	45	42	187	416	-	-	695	985	0.15
OPC-S	Seawater						187	208	208	-	689	977	
SG50-W	Water						187	374	-	689	689	977	
SG50-S	Seawater						187	416	-	-	699	991	
SF10-W	Water						187	208	208	-	693	983	
SF10-S	Seawater						187	374	-	689	692	982	

2.3 실험방법

(1) 콘크리트의 동결융해저항성

동결융해실험은 온도측정용 중심공시체의 온도가 4℃에서 -18℃를 거쳐 다시 4℃에 도달하는 과정을 1사이클로 하여 총 210사이클을 진행하였으며, 매 30사이클마다 시험기에서 공시체(75×100×400 mm)를 꺼내어 콘크리트의 동탄성계수를 측정하였다. 동결융해작용을 받기 전 공시체의 동탄성계수에 대한 소정의 사이클에서의 동탄성계수를 다음의 식 (1)과 같이 상대동탄성계수로 나타내었다.

$$E_{d,c} (\%) = (n_1/n)^2 \times 100 \quad (1)$$

여기서, $E_{d,c}$ = c 사이클에서 콘크리트의 상대동탄성계수 (%)

n_1 = c 사이클의 동결융해작용을 받은 콘크리트의 공명진동수 (Hz)

n = 동결융해작용을 받기 전 콘크리트의 공명진동수 (Hz)

(2) 콘크리트의 압축강도

$\phi 10 \times 20$ cm의 원주형 공시체를 제작 1일 후 탈형하여 13일동안 표준양생 후 동결융해실험을 실시하였으며, 90 및 210사이클에서 압축강도를 KS F 2405에 의하여 측정하였다. 동결융해에 의한 콘크리트의 압축강도비는 다음의 식 (2)와 같이 나타내었다.

$$\text{압축강도비} (\%) = \frac{C_f}{C_w} \times 100 \quad (2)$$

여기서, C_f : 동결융해를 받은 콘크리트의 압축강도 (kgf/cm²)

C_w : 동결융해와 동일기간동안 담수에 양생한 콘크리트의 압축강도 (kgf/cm²)

(3) X-ray 회절분석

동결융해 작용을 받은 콘크리트의 모르타르 부분을 채취하여 분말법에 의하여 X-ray 회절분석을 실시하였다. 이때, 측정조건은 CuK α (Nikel filter) : 36kv, 20mA, Scanning Speed : 2°/min, 2θ : 5~40°로 하였다.

(4) SEM 및 EDS분석

90cycle의 동결융해 작용을 받은 콘크리트의 성능저하 부위를 채취한 후 XL30ESEM(Philips)을 이용하여 적당한 배율로 확대촬영을 실시하였으며, EDS 분석은 EDAX Falcon Energy System 60SEM을 사용하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 콘크리트의 상대동탄성계수 및 압축강도비

210사이클의 동결융해작용을 받은 6종류 콘크리트의 상대동탄성계수를 나타낸 것이 Fig. 1이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 배합수의 종류에 관계없이 OPC 콘크리트의 상대동탄성계수가 혼합시멘트계 콘크리트보다 크게 나타남을 알 수 있었다. 이와 같이 혼합시멘트계 콘크리트의 동결융해저항성이 OPC콘크리트의 경우에 비하여 감소되는 경향이 나타남 이유는 광물질혼화재의 영향으로 인하여 콘크리트의 공극이 감소하여 동해로 인한 내부수압을 상대적으로 크게 받았기 때문으로 생각된다. 특히, 배합수를 담수로 하여 실리카흙을 시멘트량의 10% 대체한 SF10 콘크리트의 경우, 210사이클의 동결융해작용에 대하여 상대동탄성계수가 92.1%로써 동일 배합수의 OPC 콘크리트의 98.5%보다 작게 나타나 동결융해저항성이 떨어짐을 알 수 있었다. 또한 해수를 배합수로 사용한 3종류 콘크리트는 담수를 사용한 경우와 비교해서 상대동탄성계수가 대체로 작게 나타났으며, 실리카흙을 대체한 콘크리트는 배합수 중의 Mg^{2+} 이온의 영향으로 인하여 침식을 크게 받아 상대동탄성계수가 담수를 배합수로 사용한 콘크리트보다 상당히 작게 나타났다.

Fig. 2는 90 및 210사이클의 동결융해작용을 받은 6종류 콘크리트의 압축강도를 동일기간동안 담수에 양생한 콘크리트와의 비를 나타낸 것이다. 90사이클에서 해수를 배합수로 사용한 SG50 콘크리트의 경우, 해수의 고알카리 환경에서 고로슬래그미분말의 잠재수경성이 촉진된 탓으로 담수를 사용한 콘크리트에 비하여 압축강도비가 약간 크게 나타남을 알 수 있다. 그러나, 210사이클의 동결융해작용을 받은 혼합시멘트계 콘크리트는 배합수의 종류에 관계없이 압축강도비가 OPC 콘크리트보다 작게 나타나 강도저하가 뚜렷이 나타남을 확인할 수 있었다.

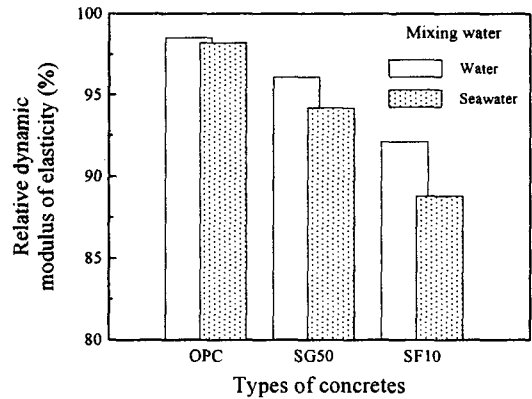


Fig. 1 Relative dynamic modulus of elasticity of concretes (210 freeze-thaw cycle)

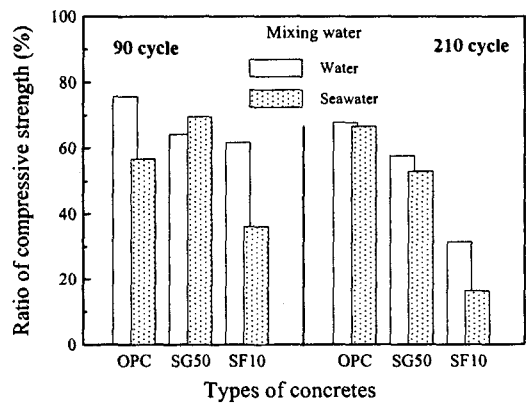


Fig. 2 Compressive strength loss of concretes subjected to freeze-thaw action

한편 Fig. 3은 210사이클의 동결융해작용을 받은 콘크리트의 상대동탄성계수와 압축강도비의 관계를 나타낸 것으로써, 상관계수가 0.97로 나타나 높은 상관성이 있음을 알 수 있었다. 따라서, 본 실험에서는 동결융해저항성을 평가하는데 있어서 상대동탄성계수 뿐만이 아니라 압축강도비도 좋은 parameter가 될 수 있을 것으로 판단된다.

3.2 X선 회절분석

Fig. 4은 동결융해작용을 받은 콘크리트의 반응생성물을 알아보기 위하여 담수 및 해수를 각각 배합수로 사용한 OPC 콘크리트의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 담수를 배합수로 사용한 OPC 콘크리트는 동결융해작용으로 인한 반응생성물인 thaumasite 피크가 주로 나타남을 확인할 수 있었으며, 해수를 배합수로 사용한 콘크리트의 경우는 thaumasite 피크 외에도 시멘트 수화물과 해수 중 이온들과의 반응으로 인하여 ettringite, Friedel's salt 및 brucite와 같은 반응생성물의 피크가 검출됨에 따라 동결융해작용 및 해수침식의 복합적인 작용에 의한 성능저하가 동시에 발생하였다고 생각된다. 이러한 결과는 Fig. 2의 경향과도 잘 일치하였다고 판단된다. 그러나, 해수 중 이온의 작용으로 인한 gypsum 피크는 검출할 수가 없었으며, 보다 장기재령에서의 검토가 필요하다.

3.3 SEM 및 EDS분석

90사이클의 동결융해작용을 받은 SG50-S 콘크리트의 미세구조 및 구성성분을 조사하기 위하여 SEM 및 EDS 분석을 실시한 결과를 나타낸 것이 Fig. 5, 6 및 7이다.

Fig. 5의 A를 EDS분석한 결과, 해수를 배합수로 사용한 탓으로 인하여 Cl^- 이온이 존재함을 확인할 수 있었으며, Ca, Al 및 O 성분이 존재함으로써 Friedel's salt로 추정되는 물질이 생성되었음을 알 수 있었다. 한편 B는 다량의 Ca, Si, C 및 O성분 외에도 S성분이 존재함에 따라 thaumasite로 판단되는 물질이 존재함을 확인할 수 있었다.

4. 결론

(1) 210사이클에서 배합수의 종류에 관계없이 혼합시멘트계 콘크리트의 상대동탄성계수 및 압축강도

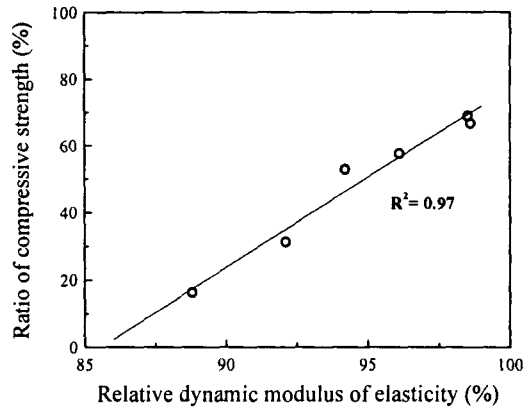


Fig. 3 The relationship between relative dynamic modulus of elasticity and ratio of compressive strength of concrete (210 cycles)

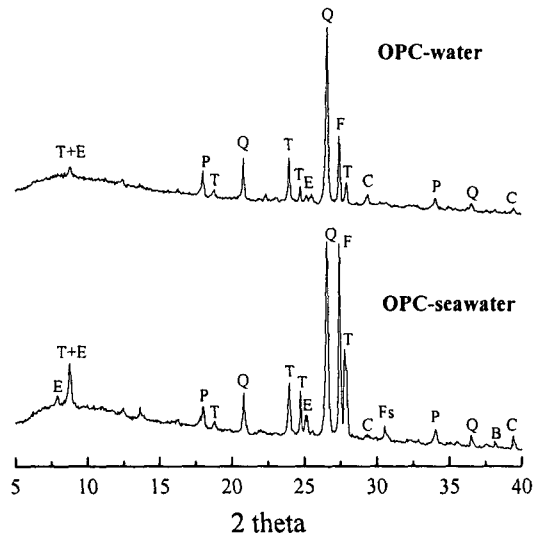


Fig. 4 X-ray diffractograms of OPC concrete subjected to freeze-thaw action (90 cycles)
(Note : E=ettringite, P=portlandite, T=thaumasite, Q=quartz, F=feldspar, Fs=Friedel's salt, C=calcite, B=brucite)

비는 광물질혼화재의 영향으로 인하여 콘크리트의 공극이 감소한 탓으로 동해로 인한 내부수압을 상대적으로 크게 받았기 때문에 OPC콘크리트의 경우에 비하여 작게 나타났다.

- (2) 해수를 배합수로 사용한 콘크리트는 thaumasite 피크 외에도 시멘트 수화물과 해수 중 이온들과의 반응으로 인하여 ettringite, Friedel's salt 및 brucite와 같은 반응생성물의 피크가 검출됨에 따라 동결융해작용 및 해수침식의 복합적인 작용에 의한 성능저하가 동시에 발생하였다고 판단된다.
- (3) 해수를 배합수로 사용한 슬래그 콘크리트의 미세조직 구조를 분석한 결과, 배합수의 영향으로 Friedel's salt와 동결융해작용에 의한 thaumasite로 판단되는 물질이 존재함을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. B. B. Sabir, "Mechanical Properties and Frost Resistance of Silica Fume Concrete," *Cement and Concrete Composite* 19, pp. 285-294, 1997.
2. C. Miao, R. Mu, Q. Tian and W. Sun, "Effect of Sulfate Solution on the Frost Resistance of Concrete with and without Steel Fiber Reinforcement," *Cement and Concrete Research* 32, pp. 31-34, 2002.



Fig. 5 SEM image of SG50-S concrete subjected to freeze-thaw action (90 cycles)

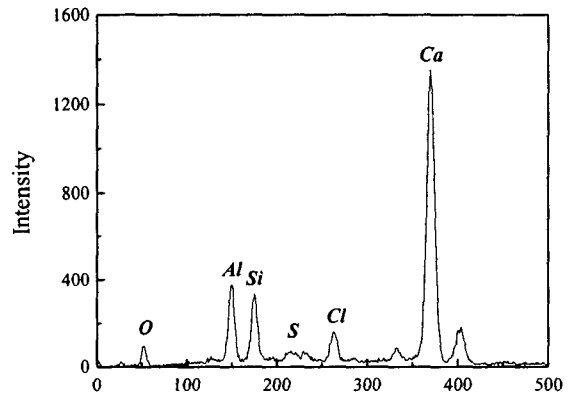


Fig. 6 EDS analysis of part A in Fig. 5

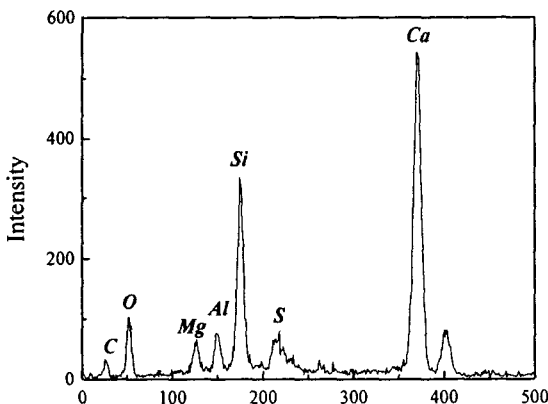


Fig. 7 EDS analysis of part B in Fig. 5