

시멘트 경화체의 동결융해저항성에 미치는 Polymer의 영향

이선우 · 김정환 · 최상훈* · 한기성

인하대학교 무기재료공학과

*한양대학교 무기재료공학과

(1990년 11월 21일 접수)

Effect of Polymers on the Freezing and Thawing Resistance of Hardened Cement Mortar

Sun-Woo Lee, Jung-Hwan Kim, Sang-Heul Choi* and Ki-Sung Han

Dept. of Ceramic Eng., Inha University

*Dept. of Inorg. Mat. Eng., Hanyang University

(Received November 21, 1990)

요 약

시멘트 모르타 경화체의 동결융해저항성에 미치는 polymer의 영향을 검토하였다. 이를 위해 styrene butadiene rubber(SBR), ethylene vinyl acetate(EVA), polyvinyl alcohol(PVA)을 사용하여 시멘트 모르타 경화체를 제작하고 동결융해시험을 실시하였다. SBR과 EVA를 혼합한 시편의 동결융해저항성은 향상되었으나 PVA를 혼합한 시편은 동결융해저항성이 감소되었다. 특히 SBR을 5, 10% 혼합한 시편과 EVA를 5% 혼합한 시편은 염분환경하에서도 우수한 동결융해저항성을 나타내었다.

ABSTRACT

The effect of various polymers on the freeze-thaw resistance of hardened cement mortar was investigated. For this study, styrene butadiene rubber (SBR), ethylene vinyl acetate (EVA), polyvinyl alcohol (PVA) were used to prepare cement mortar specimen, and then freeze-thaw experiment was carried out. By adding SBR and EVA to the specimen, the freeze-thaw resistance of specimens was improved, but when PVA was added to the specimen, its freeze-thaw resistance was lowered. Particularly, the specimens which were added 5, 10% of SBR and 5% of EVA showed excellent freeze-thaw resistance in the salt environment.

1. 서 론

Polymer를 시멘트 콘크리트분야에서 사용하려는 시도는 1950년대 초부터 시작되어 1960년대에 본격적인 기초연구가 이루어지면서 많은 연구가 진행되었고, 근래에 와서 고분자산업의 발달과 함께 여러 분야에서의 응용연구가 이루어지고 있다. Polymer를 시멘트 콘크리트에 사용함으로써 기존의 시멘트 콘크리트가 가지는 낮은 인장강도 및 휨강도, 건조수축의 발생, 내약품성 및 내화확성이 부족한 점 등을 어느 정도 보완강화하고

기존의 장점을 향상시킴으로써 시멘트 콘크리트의 사용 범위를 넓힐 수 있게 되었다¹⁾. Polymer를 시멘트 콘크리트 재료로서 사용하는 방법으로는 첫째, 결합제로서 시멘트와 polymer를 함께 사용하는 방법으로 polymer를 시멘트 콘크리트의 혼화제로서 사용하는 것인데, 이러한 것을 폴리머 시멘트 콘크리트(polymer portland cement concrete)라 한다. 둘째로는 경화콘크리트의 세공중으로 monomer를 침투시켜 중합 등의 조작을 거쳐 경화 콘크리트의 세공을 전부 메워주는 폴리머 함침 콘크리트 등이 있다. 이러한 polymer의 사용은 최근 철근 콘크리트

구조물의 조기열화가 사회문제됨에 따라 그 내구성의 개선과 보수용재료로서 주목받고 있으며, 현장 폴리머 함침과 같은 공법은 기존의 콘크리트 표면의 강도를 높이고 수밀성, 내약품성, 내마모성 등의 향상을 목적으로 이용되며 고속도로의 포장이나 댐공사의 보수공사 등에 이용되고 있다.

일반적으로 시멘트 경화체의 동결융해저항성을 향상시키려면 낮은 W/C비와 적절한 양생조건하에서 충분한 경화를 시켜 치밀한 미세구조를 만들어주어야 하며 다수의 미세기포를 생성시킬 수 있도록 공기동반제와 같은 혼화제를 첨가하여 동결수압을 완화시켜야 한다. 이를 위해 각종 포졸란 물질과 같은 무기혼합재 및 혼화제를 사용하여 동결융해저항성을 향상시키려는 연구가 많이 진행되고 있으나 polymer와 같은 유기혼합재를 사용하여 시멘트 경화체의 동결융해저항성을 향상시키려는 연구는 거의 진행되지 않고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 이러한 연구의 일환으로 polymer를 시멘트에 혼합함으로써 작업성이 개선되고 polymer film과 시멘트 수화물과의 "co-matrix phase" 형성으로 인한 수분 및 각종 이온의 확산을 억제하는 점 등을 이용하여 폴리머 시멘트 콘크리트의 혼화용 폴리머로서 널리 사용되고 있는 styrene butadiene rubber, ethylene vinyl acetate, polyvinyl alcohol 등을 시멘트 모르타르에 혼합하여 시멘트 경화체를 제작한 후 담수, 해수 및 4% CaCl₂ 용액 등의 각종 환경하에서의 동결융해저항성을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료

시멘트는 시판되고 있는 I종 보통 포틀랜드시멘트

(Blaine 3400 cm²/g)를 사용하고 혼화제로서 공기동반제 (air entraining agent) 및 고성능 감수제(super plasticizer)를, polymer로서 SBR(styrene butadiene rubber) latex, EVA(Ethylene vinyl acetate) emulsion 및 PVA (polyvinyl alcohol)를 사용하였다.

공기동반제는 비중 1.19의 음이온성 알콜유도체이며 고성능감수제는 비중 1.21의 나프탈렌계 sulfonate naphthalene formaldehyde condensate의 암갈색 액체이다.

SBR Latex는 전체 고형분이 50%이고 나머지는 물과 유화중합시 사용한 양이온 계면활성제로서 이루어져 있으며 EVA emulsion은 전체 고형분이 55%이고 나머지는 물과 유화중합시 사용된 비이온성 계면활성제로 이루어져 있고 T_g(glass transition temperature)는 -0.43°C이었다. 그리고 PVA는 중합도가 1500인 특급시약을 사용하였다. Table 1에는 SBR latex와 EVA emulsion의 물리적인 성질을 나타내었다.

2.2. 시편의 제조

Table 2에 표시한 바와 같이 I종 보통 포틀랜드시멘트에 혼화제인 공기동반제, 고성능감수제와 polymer인

Table 1. Physical Properties of Premixing Polymers.

a) Styrene butadiene rubber

Total solid content	pH (25°C)	Viscosity (25°C)	Surface tension
50%	8.5	70 cp	50 dyne/cm

b) Ethylene vinyl acetate

Total solid content	pH (25°C)	Viscosity (25°C)	T _g (glass temp.)
55%	4.5~6.5	2500~4500 cp	-0.43°C

Table 2. Mix Proportions of Specimens.

Series	No.	Cement	SBR	EVA	PVA	AE	SP	W/C	Remarks
I	1	100	—	—	—	—	—	0.42	I. series: in the water
	2	100	—	—	—	0.03	2.0	0.35	
	3	100	5	—	—	—	—	0.32	
II	4	100	10	—	—	—	—	0.28	II. series: in the sea water
	5	100	10	—	—	0.03	2.0	0.25	
III	6	100	—	5	—	—	—	0.41	III. series: in the 4% CaCl ₂ solution
	7	100	—	10	—	—	—	0.40	
	8	100	—	—	1	—	—	0.38	

AE: Air entraining agent, SP: Super plasticizer, SBR: Styrene butadiene rubber, EVA: Ethylene vinyl acetate, PVA: Polyvinyl alcohol

SBR, EVA, PVA를 여러 비율로 조합하여 혼합한 후 일정한 유동도가 되도록 물/시멘트 비(W/C)를 정하여 KSL 5109에 따라 혼합한 후 5×5×20 cm의 금속제 몰드에 주입성형하여 동결융해시험용 모르타시편을 제작하였다. 사용한 시편의 모래와 시멘트 비는 2.45 : 1로 하였으며 모래는 주문진산 표준사를 사용하였다.

위와 같이 제작한 시편은 상온(25±3°C)에서 2일간 습윤양생하고 탈형한 후, 21일간 양생소에서 수증양생을 하였으며 그 후 60°C oven에서 7일간 건조시켜 최종적으로 시멘트 수화물상과 polymer film상과의 "co-matrix phase"가 형성되도록 하였다.

2.3. 침지액별 동결융해시험

2.2항에서 제작한 시편을 0 cycle로 하여 ASTM C666에 따라 동결융해시험을 실시하였다. series I은 침지액이 담수인 경우이고 series II은 ASTM D1141(specification for substitute ocean water)에 따른 2배 농도용액인 인공해수의 경우이며, series III는 침지액이 4% CaCl₂ 용액인 경우이다.

동결융해시험기의 내부온도는 -18~5°C를 1 cycle로 하여 자동적으로 변화되도록 제어하였으며 1 cycle당 소요되는 시간은 약 3~4시간이었다.

동결융해시험은 300 cycle 또는 상대동탄성계수의 값이 60% 이하가 될 때까지 계속 실시하였으며 30 cycle마다 동결융해시험기에서 시편을 꺼내어 동탄성계수, 길이 및 중량변화를 측정하고 주사전자현미경으로 미세구조를 관찰하였으며 X선 회절분석으로 수화생성물의 변화를 알아보고 수은압입법에 의한 porosimeter로 기공율을 측정하여 전체적인 시편의 열화정도를 관찰하였다.

2.4. 상대동탄성계수의 측정

상대동탄성계수는 KSF 2347에 따라 500~10,000 Hz의 범위로 진동하는 구동단자위에 시편을 올려놓고 구동단자를 돌려주어 그때의 공명진동주파수를 측정하여 계산하였다.

동결융해를 받지 않았을 때(0 cycle)의 가로 1차 진동주파수(f_0), 동결융해 n cycle 후의 가로 1차 진동주파수(f_n)를 측정하여 n cycle 후의 상대동탄성계수 P_n 를 구하였다.

$$P_n = (f_n/f_0)^2 \times 100(\%)$$

또한, 상대동탄성계수의 값이 60% 이하가 되거나 시험이 끝날 때의 cycle의 수를 N, 동결융해에 노출이 끝날

때의 cycle수(본 실험에서는 300 cycle)를 M이라 하면 내구성지수(durability factor)는

$$DF = P_n N / M$$

으로 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 담수에서의 동결융해저항성

동결융해 cycle수의 증가에 따른 상대동탄성계수의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 전체적으로 보면 I-3, 4, 5, 6 시편은 동결융해가 300 cycle까지 진행되어도 거의 상대동탄성계수의 값은 변화하지 않았으며, plain 시편인 I-1과 EVA를 10% 혼합한 I-7 시편 및 PVA를 1% 혼합한 I-8 시편은 초기 동결융해 cycle에서 팽창 붕괴되어 급격한 상대동탄성계수의 감소를 나타내었다. 또한 고성능감수제와 공기동반제를 함께 첨가한 I-2 시편은 동결융해가 진행됨에 따라 서서히 상대동탄성계수가 감소되었다.

SBR을 혼합한 시편은 혼합하지 않은 plain 시편에 비해 상당히 우수한 내동결융해저항성을 나타내었으며 EVA를 혼합한 경우, 5%를 혼합한 시편은 우수한 내동결융해저항성을 나타냈지만 10%를 혼합한 시편은 오히려 plain 시편보다 낮은 동결융해저항성을 나타내어 동결융해저항성의 향상효과는 나타내지 못하였다. 또한 PVA를 혼합하게 되면 작업성은 좋아지나 그림에서 보듯이 동결융해저항성은 오히려 감소되는 현상을 보였으며, 공기동반제와 고성능감수제를 함께 사용한 경우에는 plain 시편보다는 좋은 동결융해저항성을 나타내었다.

이러한 결과는 SBR을 혼합한 경우, 시편을 건조할 때 생성된 SBR의 film이 수분 침투를 억제하여 수분동결에

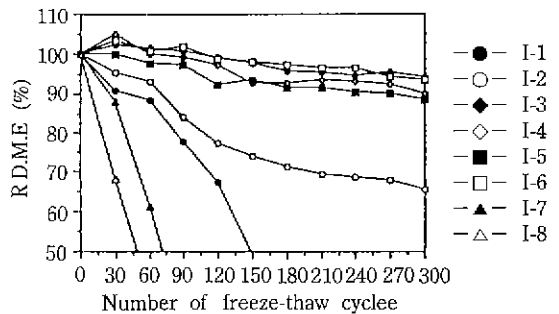


Fig. 1. Relative dynamic modulus of elasticity of specimens (series I) subjected to freezing and thawing in the water.

의한 부피팽창으로 인한 조직의 이완현상을 막아주는 것으로 생각된다. 그리고 EVA를 혼합한 경우 EVA의 2차 전이온도(glass transition temperature : T_g)가 -0.43°C 로서 동결융해가 반복됨에 따라 이 온도에서 EVA 자체의 수축팽창 때문에 내부균열을 발생시키게 되고 조직의 이완을 가속화시키는 것으로 보인다. 따라서 전체적인 수축팽창량이 적다고 생각되는 I-6 시편은 동결융해저항성이 향상되었지만 그 양을 2배로 혼합한 I-7 시편은 plain 시편보다 동결융해저항성이 감소되었다. 결국 동결융해저항성의 향상을 목적으로 polymer를 선택할 경우에는 polymer의 T_g 를 고려해 주어야 하며, 사용량이 많은 영향을 주는 것을 알 수 있다. 또한 PVA를 혼합한 경우, 시멘트의 수화반응이 지연되며 강도발현이 불충분하고 수분안정성이 좋지 못한 PVA의 spalling 현상 때문에 plain 시편보다도 낮은 동결융해저항성을 나타내었다.

시멘트 경화체내에 존재하는 모세관수의 동결로 인한 조직의 팽창을 알아보기 위하여 30 cycle마다 길이 측정결과를 Fig. 2에 나타내었다. Plain 시편은 I-1은 모세관수의 팽창을 흡수해주지 못하여 크게 팽창하고 있으며

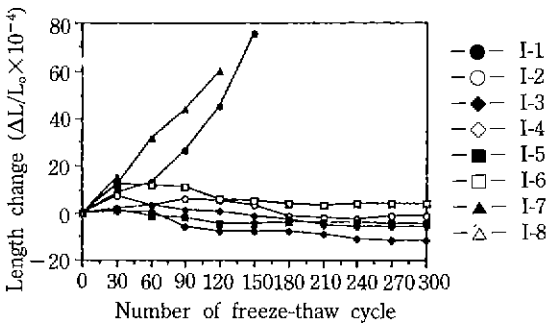


Fig. 2. Length change of specimens (series I) subjected to freezing and thawing in the water.

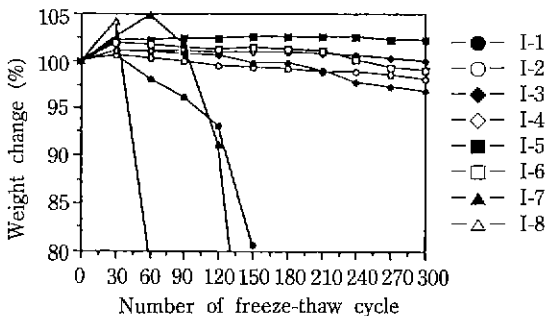


Fig. 3. Weight change of specimens (series I) subjected to freezing and thawing in the water.

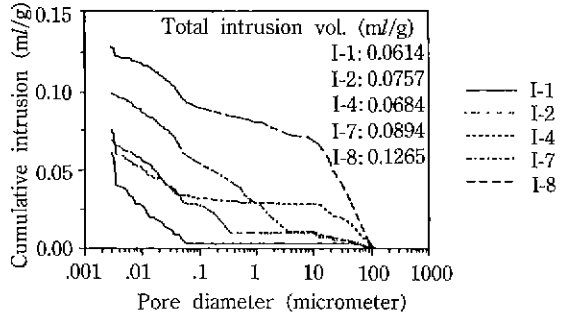


Fig. 4. Pore size distribution curves of specimens cured normally for 21 days and dried 7 days.

I-7, I-8 시편도 초기 동결융해 cycle에서 크게 팽창하고 있음을 볼 수 있다. 그러나 나머지 시편들은 초기 30 cycle까지는 약간 팽창하였다가 동결융해가 진행됨에 따라 약간 수축되는 현상을 나타내었다.

동결융해에 따른 표면 scaling의 정도를 알아보기 위한 중량변화의 측정결과를 Fig. 3에 나타내었다. 중량변화 역시 앞서의 길이변화와 비슷하며 I-1, I-7, I-8 시편은 급격한 중량변화가 발생하고 I-2 시편은 약간의 중량감소가 나타났다. 표면 scaling의 양상은 I-1, I-2, I-8 시편은 전체적으로 세골계 부분에서 떨어져 나갔으며 I-7 시편의 경우 한쪽면이 심하게 팽창되면서 덩어리 형태로 떨어져 나가는 것을 볼 수 있었다. 그러나 나머지 시편들의 경우, 동결융해 cycle이 증가되어도 중량변화가 거의 없거나 약간 증가되는 현상을 나타내는 것을 볼 수 있었는데 이는 polymer film의 형성으로 인해 수분의 침투가 곤란하여 열화가 거의 발생되지 않고 수화가 계속 진행되고 있기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 4는 대표적인 각 시편들의 기공크기분포를 나타낸 것이다. plain 시편인 I-1이 가장 낮은 기공율을 나타내었으며 I-2 시편은 공기동반체의 공기동반효과에 따라 미세기포를 동반한 것을 볼 수 있으며 I-4, I-7 시편은 SBR과 EVA에 각각 포함된 양이온성 계면활성제와 비이온성 계면활성제에 의한 공기동반효과에 의해 plain 시편보다 큰 기공율을 나타내고 있다. PVA를 1% 혼합한 I-8 역시 계면활성작용으로 10~100 μm의 기공포를 다수 동반한 것을 볼 수 있었으며 수분 침투가 용이한 다공성의 구조를 가지고 있음을 알 수 있다.

3.2. 인공해수 및 4% CaCl₂ 용액하에서의 동결융해 저항성

각종 polymer를 혼합한 시멘트 모르타르 경화체 시편에 대하여 ASTM D1141에 따라 2배 농도의 인공해수와 4%

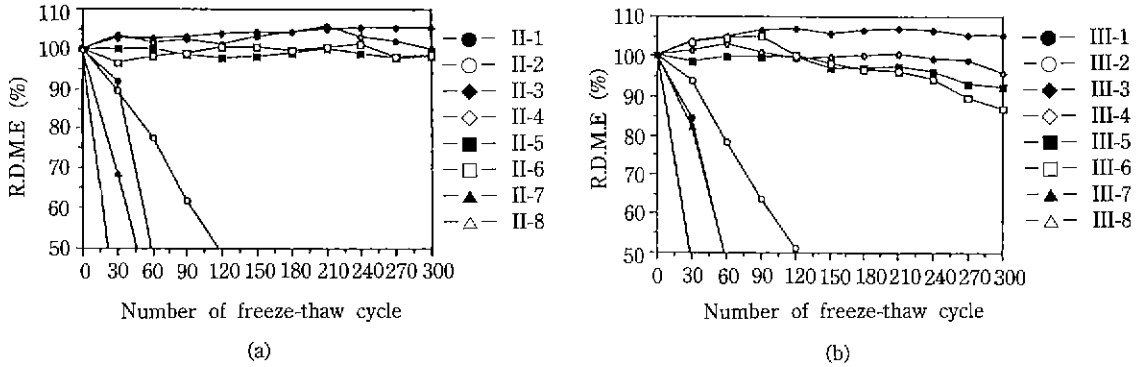


Fig. 5. Relative dynamic modulus of elasticity of specimens subjected to freezing and thawing in (a) sea water and (b) 4% CaCl₂ solution.

CaCl₂ 용액하에서 동결융해실험을 행하였으며, series II 및 series III는 각각 인공해수에서와 4% CaCl₂ 용액하에서 동결융해실험을 행한 것이다.

인공해수에서와 4% CaCl₂ 용액 중에서의 동결융해 cycle 증가에 따른 각 시편의 상대동탄성계수의 변화를 Fig. 5에 표시하였다. 담수에서의 결과와 비슷한 결과를 얻었으며 II, III-1, 2, 7, 8 시편은 Cl⁻이온과 SO₄²⁻이온의 침식작용으로 담수에서 보다 빠른 동결융해 cycle에서 팽창붕괴하여 급격한 상대동탄성계수의 감소현상을 보였다. 그러나 다른 시편들의 상대동탄성계수는 거의 변화가 없거나 약간 증가되는 경향을 나타내었다. 또한 전체적으로 볼 때 CaCl₂ 용액에서의 상대동탄성계수의 변화가 인공해수에서의 변화보다 큰 것을 볼 수 있는데 이는 시편을 해수 중에 침지했을 경우 해수 중의 Mg²⁺ 이온이 표층부에서 Mg(OH)₂로 석출되어 표층부가 치밀화되고 공극율이 줄어들어 Cl⁻ 및 SO₄²⁻이온의 침투를 억제하기 때문인 것으로 생각된다. Fig. 6은 인공해수 중에서 동결융해실험을 끝낸 II-4 시편표면의 주사전자현미경 사진이다.

Mg²⁺이온이 표층부에서 Mg(OH)₂로 석출되어 표층부가 치밀화된 것을 볼 수 있었으며 EDS 분석결과에 의해서도 이 치밀층은 CSH, Ca(OH)₂ 및 Mg(OH)₂가 고용되어 있는 상태인 것을 알 수 있다.

인공해수와 4% CaCl₂ 용액 중에서의 동결융해에 따른 각 시편들의 길이변화(Fig. 7)를 보면, II, III-1, 2, 7, 8 시편은 초기 동결융해 cycle에서 급격한 팽창현상을 보였다. 이는 수분침투로 인한 물리적인 팽창 뿐만 아니라 시멘트 경화체 중의 C₃A와 SO₄²⁻이온이 반응하여 ettringite를 생성하는 화학반응에 의한 팽창이 동시에 작용하기 때문인 것으로 생각되며 나머지 시편들은 초기 30

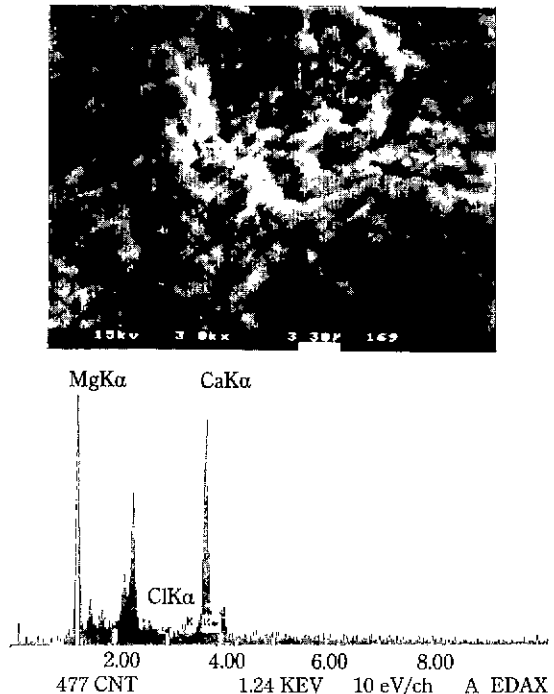


Fig. 6. Scanning electron micrograph and EDS analysis of specimen number II-4 after freezing and thawing experiment.

cycle까지는 약간 팽창하다가 그 이후 약간 수축하는 경향을 보였다.

또한 같은 용액에서의 중량변화(Fig. 8)를 보면, 인공해수 중에서의 II-1, 2, 7, 8 시편은 초기 동결융해 cycle에서 팽창붕괴되면서 급격한 중량감소현상을 나타내었으며 이것은 해수가 모세관 공극을 통해 들어가 내부에서 동결에 의해 팽창하는 것과 동시에 경화체 중의 C₃A와

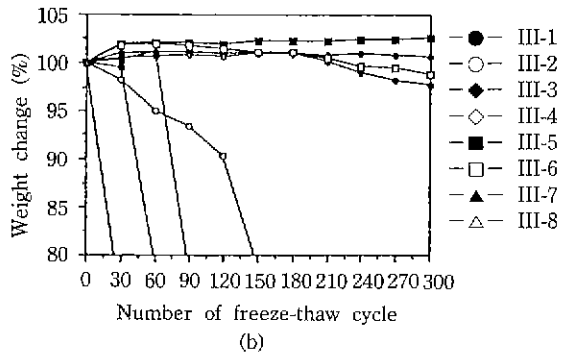
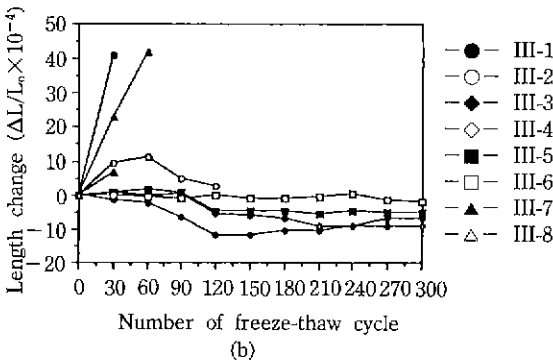
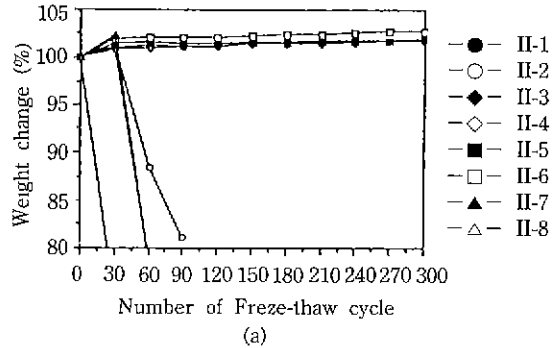
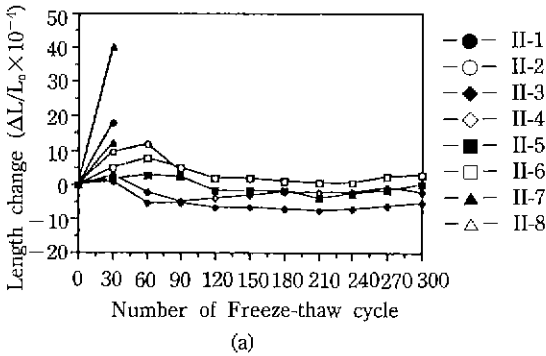


Fig. 7. Length change of specimens subjected to freezing and thawing in (a) the sea water and (b) 4% CaCl₂ solution.

Fig. 8. Weight change of specimens subjected to freezing and thawing in (a) the sea water and (b) 4% CaCl₂ solution.

SO₄²⁻ 이온과의 화학반응으로 생긴 ettringite(C₃A · 3CaSO₄ · 32H₂O)의 팽창과 Cl⁻ 이온의 침식에 의해 Ca(OH)₂ 및 CSH 수화물이 손상을 받아 조직이 파괴되기 때문으로 생각된다. 나머지 시편들은 300 cycle까지 진행되어도 이들 시편내에 형성된 polymer film이 시멘트 수화물을 둘러싸고 있어서 Cl⁻ 및 SO₄²⁻ 이온과 같은 침식성 음이온의 확산을 억제하기 때문에 수화진행에 따른 약간의 중량증가만 나타날 뿐 거의 중량변화가 나타나지 않았다. X선 회절분석결과에서도 수화진행에 따른 Ca(OH)₂의 생성피이크의 증가만이 관찰될 뿐 Cl⁻ 및 SO₄²⁻ 이온이 C₃A와 반응하여 생성되는 ettringite나 Friedel's salt (3CaO · Al₂O₃ · CaCl₂ · 10H₂O)와 같은 반응생성물은 관찰되지 않았다. 4% CaCl₂ 용액의 경우에도 앞서의 결과와 거의 비슷한 결과를 나타내었으나 III-3, 6 시편들은 200 cycle 이후부터 경화체 표면의 세골재가 떨어져 나가면서 무게감소가 나타났다.

각 시편들의 내구성지수(durability factor)를 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 polymer를 혼합한 시편 중 SBR을 혼합한 3, 4, 5번 시편과 EVA를 5% 혼

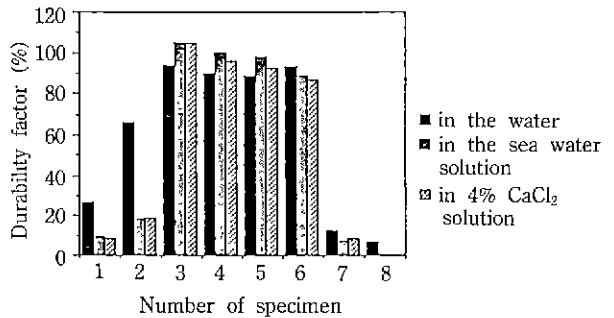


Fig. 9. Durability factor of specimens subjected to freezing and thawing in various solutions.

합한 6번 시편은 각 환경하에서 우수한 내구성을 나타내었으며, 특히 Cl⁻ 이온과 SO₄²⁻ 이온의 침식작용을 많이 받는 인공해수 중에서도 뛰어난 내구성지수를 나타내었다.

대표적인 각 시편들의 파단면에 대한 주사전자현미경 사진을 Fig 10에 나타내었다. (a)는 시편 I-1의 파단면으로서 칼슘 실리케이트 수화물상(CSH)이 관찰되었고

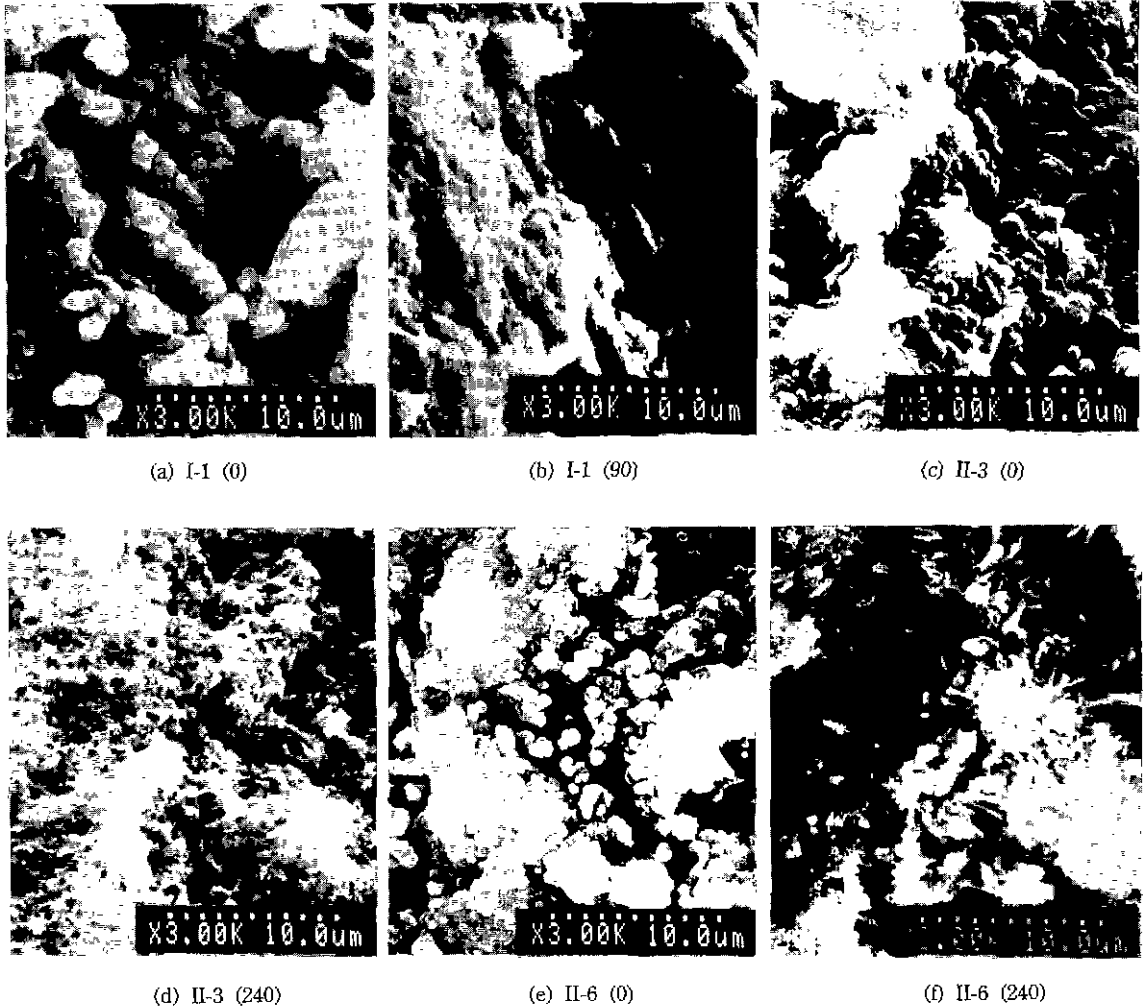


Fig. 10. Scanning electron micrographs for the fracture surface of typical specimens subjected to repeated cycles of freezing and thawing.

(b)는 이 시편을 담수에서 동결융해를 시켰을 때 CSH 수화물상이 붕괴되고 있는 것을 보여주고 있다. 이로 인해 초기동결융해 cycle에서 낮은 상대동탄성계수를 나타내어 동결융해저항성이 감소되는 것으로 생각된다. (c)는 SBR을 5% 혼합한 II-3 시편의 파단면으로 SBR의 입자들이 연속최밀층전층을 형성하여 시멘트 수화물을 덮고 있는 것을 볼 수 있으며 이로 인해 우수한 동결융해저항성을 나타내는 것으로 보이며 (d)는 II-3 시편을 인공해수 중에서 240 cycle 동결융해시험을 했을 때의 파단면사진으로 Cl^- 이온에 의해 $Ca(OH)_2$ 가 $CaCl_2$ 로 용출되고 남은 표면형태를 나타내고 있다. (e)는 EVA를 5% 혼합한 II-6 시편의 파단면으로서 SBR과 마찬가지로

EVA의 입자들의 film이 시멘트 수화물을 덮고 있는 것이 보이며 (f)는 II-6 시편을 인공해수 중에서 240 cycle 동결융해시켰을 때의 사진이다.

4. 결 론

시멘트 모르타르에 각종 polymer를 혼합했을 때 동결융해저항성을 검토해 보면 다음과 같다.

1) Styrene butadiene rubber(SBR)과 ethylene vinyl acetate(EVA)를 적정량 혼합한 시편은 동결융해저항성이 향상되었으나, polyvinyl alcohol(PVA)를 혼합한 시편은 동결융해저항성이 감소되었다.

2) 염분환경하에서의 시멘트 모르타의 열화는 Cl^- 이온과 SO_4^{2-} 이온의 침투로 인해 가속화되나 SBR을 5~10% 혼합한 시편과 EVA를 5% 혼합한 시편은 polymer film이 형성됨으로써 이들 이온의 확산을 억제하여 인공해수 및 4% CaCl_2 용액하에서도 우수한 동결융해저항성을 나타내었다.

3) EVA($T_g: -0.43^\circ\text{C}$)를 혼합한 경우, 이 온도에서 EVA 자체가 수축 팽창을 하기 때문에 적정량 이상 혼합되면 오히려 EVA와 수분의 팽창수축에 따른 압력 때문에 조직이 이완되고 동결융해저항성은 감소되었다. 따라서 polymer의 선택시 이차 전이온도(glass transition temperature: T_g)를 고려해야 하며 그 사용량 또한 문제가 됨을 알 수 있다.

4) 우수한 동결융해저항성을 나타낸 SBR을 혼합한 시편과 EVA를 5% 혼합한 시편은 4% CaCl_2 용액에서 침지한 경우보다 인공해수에서 침지한 경우가 좋은 내구성지수를 나타내었다. 이는 인공해수 중의 Mg^{2+} 이온이 표층부에 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 로 석출되어 표층부가 치밀화하여 공극률이 줄어들게 되고 Cl^- 이온 및 SO_4^{2-} 이온의 침투를 억제하기 때문으로 생각된다.

REFERENCES

1. 大浜嘉彦, “ポリマ-系材料によるコンクリ-トの高強度

化,” 콘크리트工学, 14(3), 25-31 (1976).
 2. 大浜嘉彦, “ポリマ-セメントコンクリ-トの性質と配合設計,” セメント・コンクリ-ト, No. 410, 10-17 (1981).
 3. 出村克宣, “セメント混和用ポリマ-,” 콘크리트工学, 26(3), 85-90 (1988).
 4. 大浜嘉彦, 出村克宣, 三宅雅之, “ポリマ-セメントモルタル及びコンクリ-トにおける鹽化物イオン擴散性狀.” セメント技術年報, 40, 87-90 (1986).
 5. 藤井 卓, 藤田嘉夫, “硬化セメントペ-ストの凍結融解に及ぼす鹽化物の影響,” 土木學會論文報告集, No. 343, 209-217 (1984).
 6. 鈴川論一, 小林和一, 岡林茂生, “各種 セメントの鹽化物抵抗性,” セメント・コンクリ-ト, No. 345, 12-19 (1975).
 7. 藤井 卓, 藤田嘉夫, “鹽分環境において凍結融解をうける硬化 セメントペ-ストの強さ劣化,” セメント技術年報, 40, 95-98 (1986).
 8. 鎌田英治, “凍結作用を受けたコンクリ-トの舉動と細孔構造,” セメント・コンクリ-ト, No. 480, 28-35 (1985).
 9. 鎌田英治, “セメント硬化體の微細構造とコンクリ-トの凍結,” 콘크리트工学, 19(11), 36-42 (1981).
 10. 藤井 卓, “鹽化物の作用をうける硬化セメントペ-ストの凍結融解劣化に及ぼす乾燥の影響,” セメント技術年報, 37, 341-344 (1983).
 11. 이양수, 김정환, 최상훈, 한기성, “혼합재를 사용한 시멘트 경화체의 해수 중에서의 동결융해저항성,” 요업학회지, 27(5), 589-596 (1990).