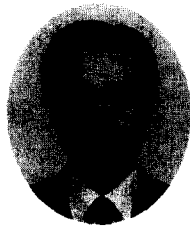


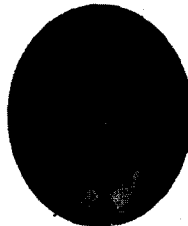
시멘트 경화체의 황산염침식 저항성 평가

Evaluation on Sulfate Attack Resistance of Cement Matrix



문한영*

Moon, Han-Young



김홍삼**

Kim, Hong-Sam



이승태***

Lee, Seung-Tae

ABSTRACT

Compressive strength, sulfate deterioration factor(SDF) and length change of 5 types of mortars immersed in sodium sulfate solution were observed.

As the results of tests, it was found that the sulfate resistance of blended cement mortars were superior to that of portland cement mortars.

Pore volume with diameter larger than $0.1 \mu\text{m}$ of 5 types of pastes indicated that the micro-structures of blended cement pastes were denser, due to pozzolan reaction and latent hydraulic properties, than those of portland cement pastes.

The XRD, ESEM, EDS and TG analyses demonstrated that the reactants such as ettringite and gypsum were significantly formed in portland cement pastes. Besides, compared with the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content of ordinary portland cement pastes immersed in water and sodium sulfate solution, the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ contents of fly ash blended cement and ground granulated blast-furnace slag cement paste were about 58% and 28% in water, and 55% and 20% in sodium sulfate solution, respectively.

Keywords : sulfate deterioration factor(SDF), sulfate resistance, pozzolan reaction, latent hydraulic properties, ettringite, gypsum, $\text{Ca}(\text{OH})_2$

* 정희원, 한양대학교 공과대학 토목공학과 교수

** 정희원, 한양대학교 대학원 토목공학과 박사과정 수료

*** 정희원, 한양대학교 대학원 토목공학과 박사과정

·본 논문에 대한 토의를 2001년 2월 28일까지 학회로 보내 주시면 2001년 4월호에 토의회답을 게재하겠습니다

1. 서 론

콘크리트는 내구성이 우수한 반영구적인 구조 재료로 널리 알려져 왔으나, 콘크리트 구조물이 염해, 화학적 침식, 동결융해 및 중성화 등의 영향을 받아 성능저하를 일으키는 가혹한 환경에 놓일 경우 내구성이 크게 떨어지는 심각한 문제점이 발생한다고 알려져 있다.⁽¹⁻³⁾ 또한 해수에 근접한 지역 또는 산성토양, 온천지역 및 오.폐수가 발생되는 지역 등과 같이 황산염을 함유한 환경하에 콘크리트 구조물이 건설될 경우 황산염침식으로 인하여 콘크리트의 성능이 크게 저하된다고 한다.⁽³⁾

Khatri⁽⁴⁾에 의하면 황산염환경에 놓인 콘크리트 내부의 공극을 통하여 황산이온이 침투하여 시멘트 수화생성물과 반응한 후 콘크리트 조직구조에 유해한 반응물질을 생성하여 결국 이러한 반응생성물의 팽창(expansion) 및 연화(softening) 작용으로 인하여 콘크리트의 성능저하가 생기게 되며 심할 경우 균열발생 및 조직붕괴를 유발한다고 한다. 그래서 콘크리트의 황산염침식에 대한 저항성을 향상시키기 위한 연구가 1세기 전부터 수행되어 오고 있으나 현재까지도 명확하게 그 메커니즘을 충분히 규명하지 못하고 있을 뿐만 아니라 완벽한 대책도 수립하지 못하고 있는 실정이라 한다.⁽⁵⁾ 그러므로 콘크리트 구조물의 황산염저항성을 향상시키기 위한 대책의 일환으로 시멘트 클링커 광물조성 중 C₃A량을 줄이거나 시멘트 수화물인 Ca(OH)₂의 생성량을 저감시키는 방안이 제안되고 있다. 뿐만 아니라 Al-Amoudi 등⁽⁶⁾에 의하면 황산염침식의 원인인 황산이온으로 인하여 시멘트 경화체 내에서 성능저하를 일으키는 ettringite 및 gypsum의 생성량을 저감시키기 위하여 C₃S 및 C₂S와 같은 실리케이트의 수화반응으로 생성되는 Ca(OH)₂의 양을 감소시키는 것이 더욱 효과적이라고 한다.

한편 시멘트 경화체의 황산염침식에 대한 저항성 평가로서 Ouyang 등⁽⁷⁾은 강도저하, 팽창성 및 외관관찰 등과 같은 주로 물리 및 화학적 방법에 대하여 고찰하였으나, 근년에 와서는 황산염침식으로 생긴 반응생성물을 정성·정량적으로 평가하기 위한 기기분석법이 Shen Yang⁽⁸⁾,

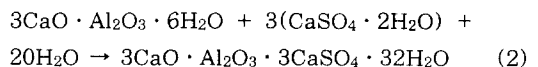
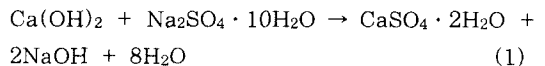
Al-Amoudi⁽⁹⁾ 등에 의해 많이 행해지고 있다.

본 연구에서는 국내에서 생산되는 5종류의 시멘트를 선정하여 제조한 모르타르의 압축강도, 길이변화 및 시멘트 페이스트 시험편을 제조하여 Mercury Intrusion Porosimetry(MIP)법을 사용하여 황산이온의 침투특성에 대한 미세공극의 크기의 영향을 고찰하였다. 또한 X-ray Diffraction(XRD), Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM), Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS) 및 Thermal Gravity(TG) 등의 기기분석법을 활용하여 시멘트 경화체의 반응생성물 및 황산염침식에 대한 저항성을 평가하였다.

2. 시멘트 경화체의 황산염침식 메커니즘

공장폐수, 지하수, 산성토양 및 화산지대 등에는 황산염이 포함되어 있는 경우가 많으므로 콘크리트 구조물에 접할 경우 황산(SO₄²⁻)이온이 시멘트 경화체 내부로 침투한 후 식 (1)과 같이 Ca(OH)₂와 반응하여 생성된 CaSO₄·2H₂O의 연화작용과 식 (2)와 같이 에트링가이트를 생성하여 팽창작용을 일으키게 된다.⁽¹⁰⁾

황산이온에 의하여 콘크리트 표면의 시멘트 페이스트 부분이 침식되어 용해되는 토포케미칼반응(topochemical reaction)으로 시멘트 경화체의 성능저하가 생기며 콘크리트의 강도저하 현상 및 체적변화에 의한 팽창이 발생하여 콘크리트의 품질을 크게 떨어뜨린다. 그래서 시멘트 경화체의 황산염침식에 대한 저항성을 향상시키기 위하여 황산이온의 시멘트 경화체 중의 확산을 억제시키며, 물-시멘트비를 낮출 뿐만 아니라 결합재의 포졸란물질을 적절하게 혼합하여 사용하는 것이 효과적이라고 하는 연구성과⁽¹¹⁾가 보고되고 있다.



황산염침식 메커니즘을 개략적으로 나타낸 것이 Fig. 1로써, 황산염침식 과정은 다음의 3단계

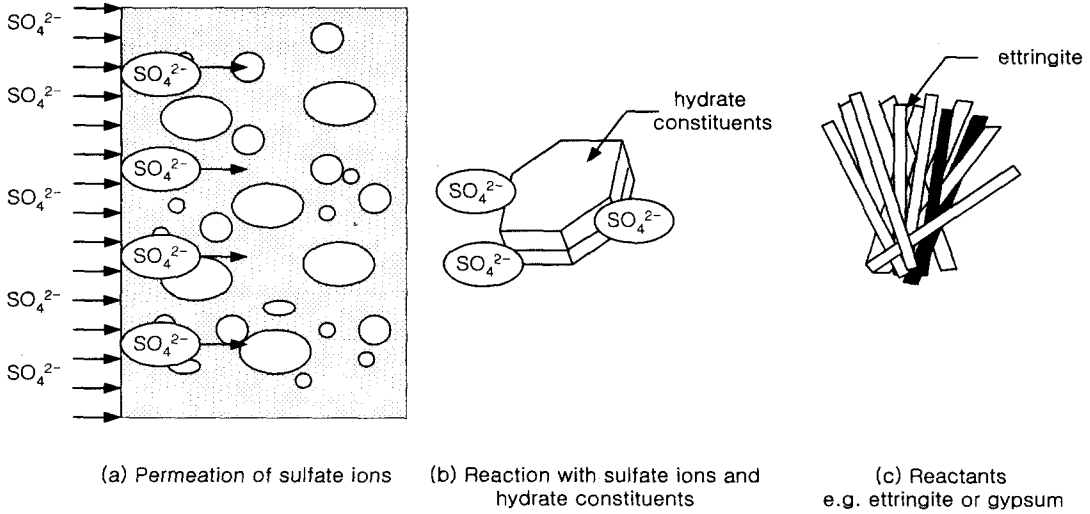


Fig. 1 Schematic diagram of sulfate attack of cement matrix

로 요약할 수 있다. (7.12)

- 시멘트 경화체 속으로 황산이온의 침투, 확산
- 황산이온과 시멘트 수화물의 반응으로 ettringite 및 gypsum 등의 성능저하 물질 생성
- 반응생성물의 팽창 및 연화작용으로 인한 시멘트 경화체 조직구조의 파괴 및 균열발생

3. 실험개요

3.1 사용재료

(1) 시멘트 : 국내에서 생산되는 보통포틀랜드시멘트(이하 OPC로 약함), 저열포틀랜드시멘트(이하 LHPC로 약함), 내황산염포틀랜드시멘트(이하 SRPC로 약함), 플라이애시로써 내황산염

포틀랜드시멘트를 20% 대체한 시멘트(이하 FSRC로 약함) 및 고로슬래그시멘트(고로슬래그미분말, GGBFS를 보통포틀랜드시멘트에 50% 대체한 시멘트, 이하 SLAC로 약함)를 사용하였으며, 각 시멘트와 광물질혼화제의 화학성분 및 포틀랜드시멘트의 클링커 광물조성은 Table 1 및 Table 2와 같으며, 시멘트의 물리적 성질은 Table 3에 나타내었다.

(2) 잔 골 재 : KS L 5100의 주문진 향호리 산 표준사를 사용하였다.

(3) 시험용액 : 순도 99.5%의 황산나트륨 특급시약으로 중량비 5%의 황산나트륨 수용액을 제조하여 시험용액으로 사용하였다. 실험용 공시체를 시험용액에 장기간 침지시킬 경우 재령이 증가함에 따라 용액이 묽어지는 문제점을 보완하

Table 1 Chemical composition of cements and mineral admixtures

Item \ Type	OPC	LHPC	SRPC	FSRC	SLAC	Fly ash	GGBFS
SiO ₂	20.2	25.4	22.6	29.2	28.0	57.6	33.2
Al ₂ O ₃	5.8	4.0	3.8	8.4	11.2	25.5	15.2
Fe ₂ O ₃	3.0	3.6	4.3	5.1	1.6	6.1	0.3
CaO	63.3	61.5	62.8	51.6	51.0	3.4	43.0
MgO	3.4	2.6	2.5	2.0	-4.7	0.9	6.4
SO ₃	2.1	1.3	2.0	1.0	1.8	-	1.0
Ig.loss	1.2	1.2	1.2	1.9	0.9	4.3	0.1

Table 2 Mineralogical composition (%) and silicate ratio of portland cements

Item Type	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Silicate ratio (C ₃ S/C ₂ S)
OPC	54.9	16.6	10.3	9.1	3.31
LHPC	21.1	57.1	4.5	10.9	0.37
SRPC	46.0	30.1	3.5	13.0	1.53

Table 3 Physical properties of cements

Item	Type	OPC	LHPC	SRPC	FSRC	SLAC
Specific gravity		3.13	3.17	3.18	2.96	3.01
Surface area (Blaine, cm ² /g)		3,120	3,580	3,280	3,390	4,010
Setting time (hour:min.)	Initial	4:30	6:15	4:50	4:50	4:45
	Final	6:40	9:40	7:40	7:50	8:35
Compressive strength of mortar at 28 days (kgf/cm ²)		422	328	415	323	378
w/c ratio corresponding to flow value of mortar, 100 (%)		56.6	55.7	55.1	55.6	55.1

기 위하여 침치 초기 28일까지는 1주 간격, 이후의 재령에서는 4주 간격으로 시험용액을 새로 제조하여 교체하였다.

3.2 실험방법

(1) 페이스트의 공극측정 : 시멘트 페이스트의 공극크기분포를 측정하기 위하여 수은압입법(Mercury Intrusion Porosimetry : 이하 MIP로 약함)을 이용하여 측정하였다. 측정조건은 접촉각 130°, 최대압력 60,000 psi, 최소공극직경 3.1 nm이며 이때 수은의 표면장력은 485 dyne/cm였다.

(2) 페이스트의 XRD 분석 : 분말법을 이용하여 채취한 시료를 대상으로 RINT D/max2500(Rigaku)을 이용하여 X선 회절분석을 실시하였으며 이때, 측정조건은 CuK α (Ni filter):30 kV, 20 mA, Scanning Speed:5°/min, Full Scale:7000 cps, 2 θ :5~40°로 하였다.

(3) 페이스트의 ESEM 및 EDS 분석 : 황산나트륨용액에 침지한 페이스트의 시편을 채취한 후 XL30ESEM(Philips)을 이용하여 페이스트 시편을 5,000배 확대촬영을 실시하였으며, EDS 분석은 EDAX Falcon Energy System 60SEM을 사용하여 측정하였다.

(4) 페이스트의 TG 및 DTG 분석 : 시멘트 페이스트 분말시료를 약 25mg 채취한 후 TGA 2050(TA instruments)를 사용하여 TG 및 DTG 분석을 실시하였으며, 이 때 측정조건은 온도상승속도 20 °C/min., 측정온도 100~1,000 °C로 하였다.

(5) 모르타르의 압축강도측정 : 모르타르의 압축강도가 200 kgf/cm² 이상 발현될 때까지 수중양생한 후 황산나트륨용액에 침지시켜 소정의 재령별 압축강도를 KS L 5105에 의하여 측정하였다.

(6) 황산염 성능저하 지수(SDF : Sulfate deterioration factor) : 황산나트륨용액에 침지한 모르타르의 압축강도와 수중에 양생한 모르타르의 압축강도를 측정하여 식 (3)으로 나타내었다.⁽¹³⁾

$$SDF = \frac{C_w - C_s}{C_w} \quad (3)$$

여기서,

C_w : 수중양생한 모르타르의 압축강도

C_s : 황산염용액에 침지한 모르타르의 압축강도

(7) 모르타르의 길이변화측정 : 2.5×2.5×28.5 cm의 길이변화용 모르타르 공시체를 제조

하여 200 kgf/cm² 이상의 압축강도가 발현될 때까지 수중양생한 후, 황산나트륨용액에 재령 400일까지 침지시켜 모르타르의 길이변화를 KS F 2424의 다이얼게이지 방법에 의하여 측정하여 식 (4)으로 계산하였다.

$$\Delta \ell (\%) = \frac{\ell_t - \ell_0}{\ell_0} \times 100 \quad (4)$$

여기서, $\Delta \ell$: 길이변화(%)

ℓ_t : 침지재령에서 모르타르의 길이

ℓ_0 : 침지전 모르타르의 길이

3.3 배합

시멘트와 표준모래의 중량비 1:2.45, 물-시멘트비 48.5%의 모르타르를 제조하여 압축강도가 200 kgf/cm² 이상 발현될 때까지 수중양생을 실시한 후, 담수 및 5% 황산나트륨용액에 재령 400일까지 침지하였으며 시멘트 페이스트 시편은 물-시멘트비 48.5%로 제조하였다.

4. 황산염침식에 대한 시멘트 모르타르의 성능

담수 및 5% 황산나트륨용액에 침지한 5종류 모르타르의 재령별 압축강도 및 길이변화를 측정한 결과가 Table 4이다.

황산나트륨용액에 침지한 5종류 모르타르의 재령별 압축강도와 재령 400일에서의 황산염 성능저하지수(SDF)로써 정리한 것이 Fig. 2이다.

이 그림에서 알 수 있듯이 보통포틀랜드시멘트 모르타르(OPC 모르타르)를 제외한 나머지 4종류 모르타르는 황산염침식을 비교적 적게 받아 침지재령 180일 및 400일에서 각각 압축강도가

OPC 모르타르보다 크게 나타났으며 재령 400일에서의 SDF도 월등히 작은 좋은 결과를 나타내었다. 특히, 고로슬래그시멘트 모르타르(SLAC 모르타르)의 압축강도가 5종류 모르타르 중 가장 큰 값을 나타내었다. 그 이유는 고로슬래그시멘트는 조성광물 중 C₃A, C₃S 및 C₂S가 OPC보다 감소하였을 뿐만 아니라 잠재수경성으로 인하여 수화조직이 밀실하여 SO₄²⁻이온의 침투에 대한 저항성이 좋은 결과로 생각된다.

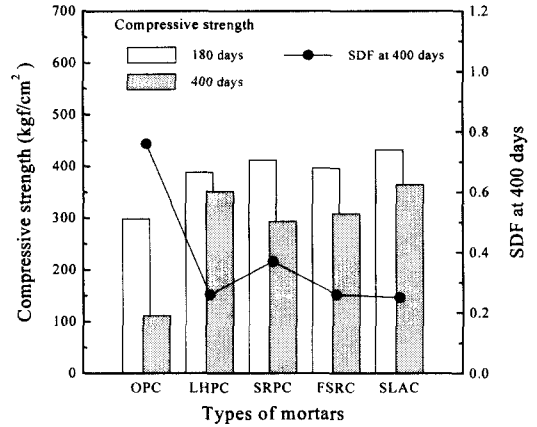


Fig. 2 Compressive strength and SDF of mortars immersed in sodium sulfate solution

이번에는 황산나트륨용액에 침지한 5종류 모르타르의 길이변화를 재령별로 측정하여 나타낸 것이 Fig. 3으로써 모르타르의 종류에 관계없이 침지재령이 증가할수록 길이변화가 증가하는 경향을 나타내었다. 특히, OPC 모르타르는 침지재령 180일에서 Samarai⁽¹⁴⁾가 성능저하의 시작이라고 보고한 100×10^{-3} %의 4배정도의 큰 길이변화를 나타내었을 뿐만 아니라 Tutill⁽¹⁵⁾, Menashi⁽¹⁶⁾

Table 4 Compressive strength and length change of mortars immersed in water and sodium sulfate solution

Type Age (days)	Compressive strength (kgf/cm ²)					Length change ($\times 10^{-3}$, %)				
	OPC	LHPC	SRPC	FSRC	SLAC	OPC	LHPC	SRPC	FSRC	SLAC
0	245/245*	204/204	200/200	220/220	242/242	0	0	0	0	0
91	384/450	403/431	448/440	405/396	459/461	96/21	61/9	53/19	27/6	52/28
180	298/446	388/448	412/436	396/404	432/472	416/43	121/37	90/30	63/29	83/49
300	213/438	372/450	370/456	366/403	394/469	-/48	185/31	150/43	75/31	97/52
400	111/463	351/472	293/458	308/422	364/472	-/70	261/56	252/68	108/50	142/73

* A/B : A는 황산나트륨용액에 침지한 모르타르, B는 담수에 침지한 모르타르

등이 콘크리트의 팽창과괴 값으로 보고한 $400 \times 10^{-3}\%$ 이상의 큰 길이변화를 나타내었다. 이후의 재령에서는 OPC 모르타르 공시체는 과도한 팽창으로 파괴되어 측정이 불가능하였다. 그러나, 플라이애시를 20% 혼합한 시멘트 모르타르(FSRC 모르타르) 및 SLAC 모르타르는 침지재령 300일에서도 길이변화가 $100 \times 10^{-3}\%$ 이하의 작은 좋은 결과를 나타내었다. 이상의 시험결과에 의하면 혼합시멘트계 모르타르 2종류의 황산염침식에 대한 길이변화는 포틀랜드시멘트계 3종류 모르타르보다 훨씬 우수한 저항성을 나타냄을 알 수 있었다.

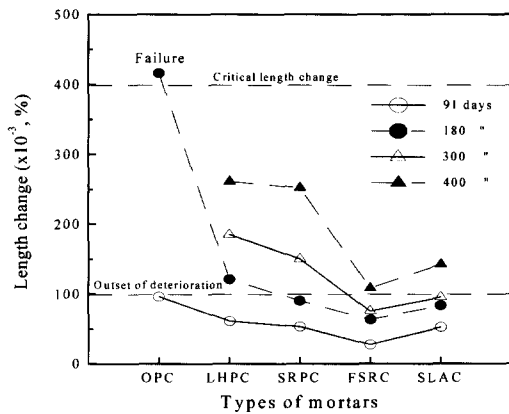


Fig. 3 Length change of mortars immersed in sodium sulfate solution

5. 시멘트 경화체의 공극구조와 황산염침식

5종류의 시멘트 페이스트를 56일간 수중양생하여 공극크기 분포를 측정한 결과를 나타낸 것이 Fig. 4로써, 시멘트 종류별 공극크기 및 공극량이 상이함을 알 수 있었다. 혼합시멘트계 페이스트의 경우 플라이애시의 포졸란반응 및 고로슬래그미분말의 잠재수경성으로 시멘트 경화체의 조직구조가 밀실해진 탓으로 작은 크기의 공극이 많은 반면 포틀랜드시멘트계 페이스트는 크기가 큰 공극이 많이 분포함을 알 수 있었다.

Mehta⁽¹⁷⁾는 이온의 침투와 공극크기는 서로 밀접한 관계가 있다고 보고하였으며 0.1 μm 를 임계공극 크기라 하였다. 그래서 5종류 시멘트 페

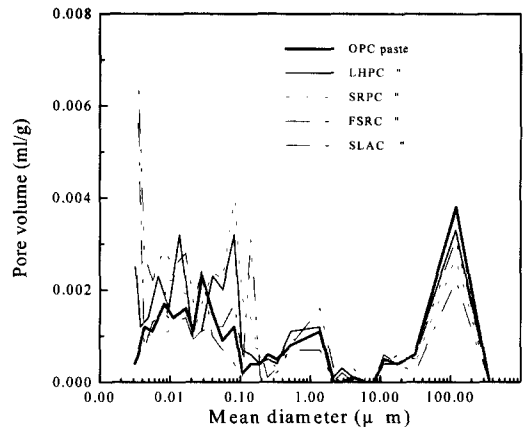


Fig. 4 Pore size distribution of pastes

이스트의 이온침투가 용이하다고 하는 공극크기 0.1 μm 이상의 공극량과 침지재령 400일에서 성능저하지수 및 길이변화와의 관계를 정리한 것이 Fig. 5이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 공극크기 0.1 μm 이상의 공극량은 2종류 혼합시멘트계 페이스트의 경우 밀실한 수화생성물이 다량으로 생성되었기 때문에 포틀랜드시멘트계 페이스트보다 적었다고 생각되며, 아울러 성능저하지수 및 길이변화도 작은 좋은 결과를 나타내었다. 이는 플라이애시 또는 고로슬래그미분말을 사용하여 제조한 시멘트 경화체의 경우 황산이온의 침투가 용이하지 못하기 때문에 황산염저항성이 향상된다고 하는 Mangat 등⁽¹⁸⁾의 연구와도 잘 일치하는 결과로 생각된다.

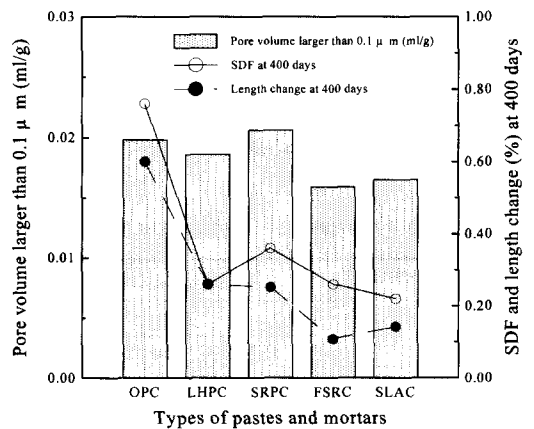


Fig. 5 Pore volume larger than 0.1 μm of pastes and deterioration of mortars

6. 시멘트 경화체의 반응생성물과 황산염침식

황산나트륨용액에 침지한 5종류 시멘트 페이스트의 반응생성물을 알아보기 위하여 XRD, ESEM 및 EDS분석을 실시한 결과가 각각 Fig. 6 및 Fig. 7이다.

Fig. 6은 400일간 황산나트륨용액에 침지한 시멘트 페이스트의 XRD 분석결과를 나타낸 그림으로써 혼합시멘트계 페이스트의 portlandite 피크가 포틀랜드시멘트계 페이스트보다 작게 나타났으며 C-S-H 피크는 오히려 많이 나타남을 확인할 수 있었다. 한편 OPC 및 SRPC 페이스트의 경우, 시멘트 경화체를 연화시키는 gypsum 피크가 검출된 반면 FSRC 페이스트는 플라이애시를 혼합한 탓으로 quartz 피크가 나타났다.

Fig. 7은 5종류 시멘트의 페이스트를 황산나트륨용액에 400일간 침지한 후 5,000배 확대 촬영한 ESEM 사진 및 반응생성물질의 EDS 분석결과를 나타낸 그림으로써, OPC 페이스트의 표면에 침상의 물질이 다량으로 분포하고 있어 EDS에 의한 분석결과 ettringite임을 알 수 있었다. 또한 SRPC 페이스트 표면의 균열주변에도 ettringite로 판단되는 물질이 생성되었음을 확

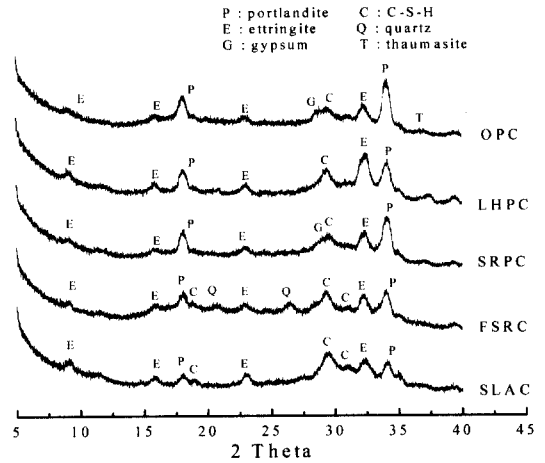


Fig. 6 XRD analyses of pastes immersed in sodium sulfate solution (400 days)

인할 수 있었다. 한편 혼합시멘트계 및 LHPC 페이스트에서는 치밀한 조직구조의 C-S-H로 판단되는 물질이 생성되어 있음을 EDS 분석으로 확인할 수 있었다.

담수 및 황산염침식을 받은 OPC 페이스트의 TG 및 DTG 분석결과를 비교하여 나타낸 것이 Fig. 8이며, 최근의 연구결과⁽¹⁹⁾에 의하면, 황산

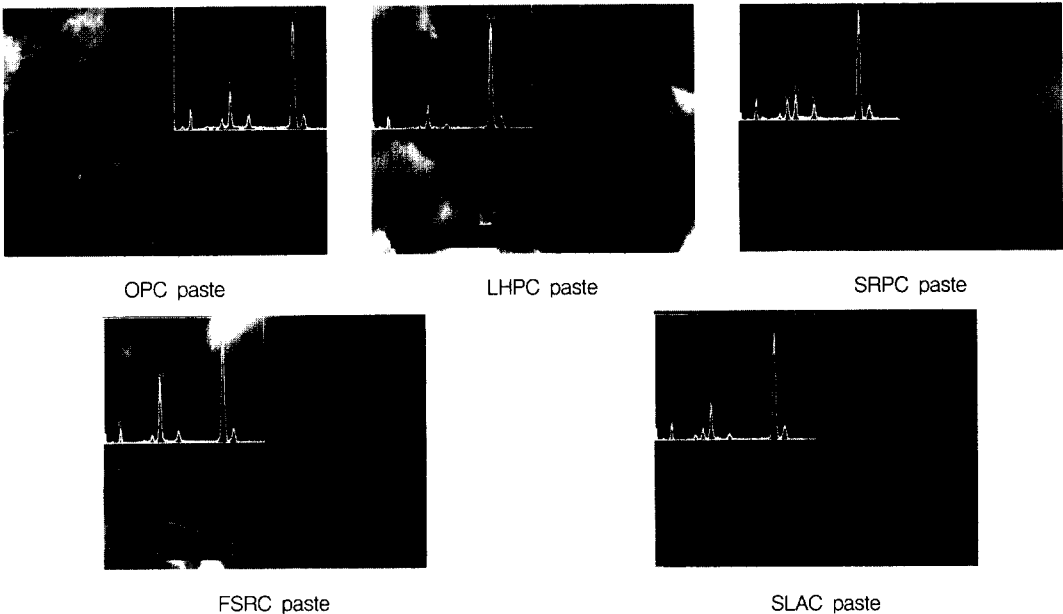


Fig. 7 ESEM images and EDS analyses of pastes immersed in sodium sulfate solution (400 days)

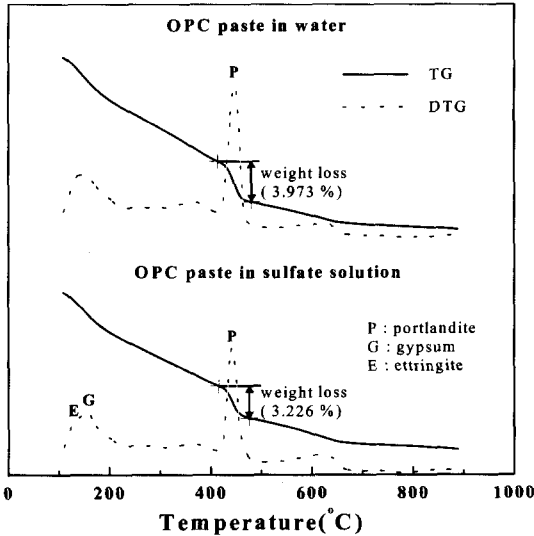


Fig. 8 TG and DTG curves of OPC paste immersed in water and sodium sulfate solution (400 days)

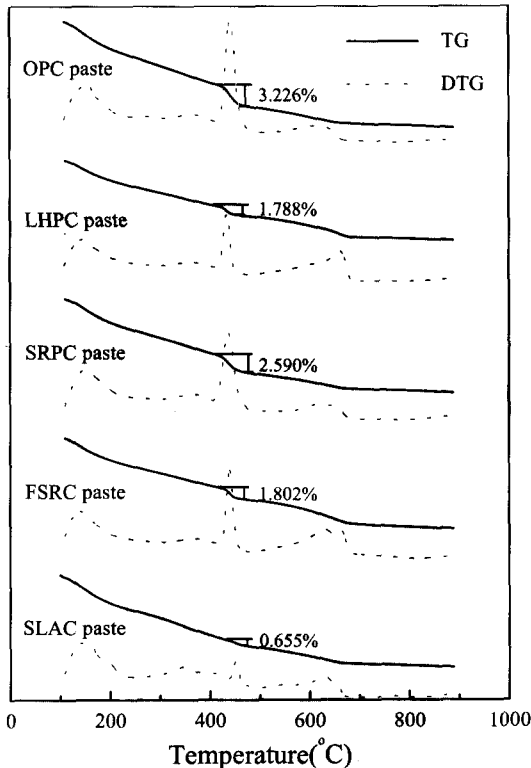


Fig. 9 TG and DTG curves of pastes immersed in sodium sulfate solution (400 days)

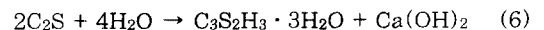
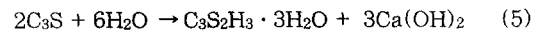
염침식을 받은 시멘트경화체의 반응생성물의 양을 정량적으로 평가할 수 있는 방법으로써 TG 분석을 많이 사용하고 있다.

한편 동일한 황산나트륨용액에 400일간 침지한 5종류 시멘트 페이스트의 TG 및 DTG 분석 결과를 나타낸 것이 Fig. 9이다. Torii⁽²⁰⁾ 등은 황산염침식을 받은 시멘트경화체 중의 반응 및 수화생성물인 ettringite, gypsum 및 portlandite가 열에 의하여 현저한 중량감소가 일어나는 온도를 각각 약 110, 140 및 460 °C 정도로 보고하고 있다.

Fig. 8에서 알 수 있듯이 460°C 부근에서 황산나트륨용액에 침지한 OPC 페이스트의 portlandite가 SO_4^{2-} 와 반응하여 ettringite, gypsum 등의 반응생성물을 형성하기 위해 소모된 탓으로 담수에 침지한 경우보다 portlandite가 적게 생성되어 있음을 알 수 있다. 한편 Fig. 9에서 황산나트륨용액에 침지한 5종류 시멘트 페이스트의 TG 및 DTG 분석결과를 비교해 보면, SLAC 페이스트의 portlandite의 양이 OPC 페이스트와 비교해서 약 1/5정도로 현저하게 적게 나타나는 좋은 결과임을 확인할 수 있었다.

7. 시멘트 경화체 중의 $Ca(OH)_2$ 와 황산염침식

시멘트 조성광물 중 C_2S 와 C_3S 가 수화하면 식 (5) 및 (6)과 같이 $C_3S_2H_3 \cdot 3H_2O$ 와 $Ca(OH)_2$ 를 생성하지만 C_3S 는 동일량의 C_2S 가 수화할 때보다 $Ca(OH)_2$ 를 약 2.2배 정도 많이 생성한다⁽²¹⁾고 하며 그 총 체적은 페이스트의 약 20~25% 정도라고 보고되고 있다.⁽²²⁾ 특히 황산염환경과 같이 황산이온이 존재하는 경우, C_3A 량 뿐만 아니라 $Ca(OH)_2$ 의 양도 황산염침식에 미치는 영향이 크기 때문에 $Ca(OH)_2$ 양에 대한 고려가 반드시 행해져야한다.^(23,24)



황산염침식에 영향을 받는 $Ca(OH)_2$ 의 영향을 고찰하기 위하여 담수 및 황산나트륨용액에 침지한 5종류 시멘트 페이스트의 TG 및 XRD에 의

Table 5 Ca(OH)₂ content and peak intensity of pastes at 400 days by TG and XRD analysis

Item \ Type		OPC	LHPC	SRPC	FSRC	SLAC
TG (%, wt. of paste)	Water	16.32 (100)*	9.70 (59.4)	13.28 (81.4)	9.52 (58.3)	4.62 (28.3)
	Sodium sulfate solution	13.26 (100)	7.35 (55.4)	10.64 (80.2)	7.41 (55.9)	2.69 (20.3)
XRD (cps)	Sodium sulfate solution	6928 (100)**	5489 (79.2)	6075 (87.7)	4697 (67.8)	3931 (56.7)

* () : OPC 페이스트의 Ca(OH)₂량 100에 대한 백분율

** () : OPC 페이스트의 portlandite peak intensity 100에 대한 백분율

한 Ca(OH)₂양 및 peak intensity 값을 측정 한 것이 Table 5이며, 5종류 시멘트 페이스트별 Ca(OH)₂양과 peak intensity로써 나타낸 것이 Fig. 10이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 FSRC 및 SLAC 페이스트는 OPC 페이스트에 비하여 담수에서는 각각 58 및 28%, 황산나트륨용액에서는 55 및 20%의 낮은 값을 나타내었으며, 포틀랜드시멘트계 페이스트 중에서는 실리케이트비가 가장 낮은 LHPC(C₃S/ C₂S=0.37) 페이스트의 Ca(OH)₂양이 OPC(C₃S/C₂S =3.31) 및 SRPC(C₃S/C₂S=1.53) 페이스트보다 작은 좋은 결과를 나타내었으며, XRD에 의한 peak intensity도 혼합시멘트계 페이스트가 포틀랜드시멘트계 페이스트보다 훨씬 작은 값을 나타냄을 알 수 있었다.

7. 결 론

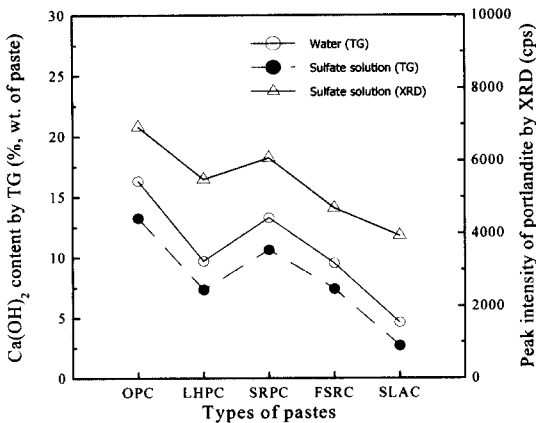


Fig. 10 Ca(OH)₂ content and peak intensity of pastes immersed in water and sodium sulfate solution by TG and XRD analyses

- 1) 5종류 모르타르를 황산나트륨용액에 400일간 침지한 결과, 보통포틀랜드시멘트 모르타르의 압축강도와 성능저하지수는 가장 좋지 않았으며, 특히 길이변화는 재령 180일 이후 측정이 불가능할 정도로 큰 값을 나타내었다. 반면 2종류 혼합시멘트계 모르타르의 압축강도, 성능저하지수 및 길이변화는 포틀랜드시멘트계 모르타르보다 우수한 저항성을 나타내었다.
- 2) 5종류 시멘트 페이스트를 56일간 수중양생하여 공극크기분포를 측정 한 결과, 플라이애시 혼합시멘트 및 고로슬래그시멘트 모르타르의 경우 포졸란반응 및 잠재수경성의 영향으로 공극크기 0.1 μm이상의 공극량이 각각 0.016 ml/g 및 0.017 ml/g으로써 3종류 포틀랜드시멘트계 페이스트의 공극량 0.020 ml/g정도보다 훨씬 적은 값을 나타내었다.
- 3) 황산나트륨용액에 침지한 5종류 시멘트 페이스트의 XRD, ESEM, EDS 및 TG 분석결과, 혼합시멘트계 페이스트는 공극크기 0.1 μm이상의 공극량이 포틀랜드시멘트계 페이스트보다 훨씬 적으며 조직구조가 치밀화된 탓으로 SO₄²⁻이온의 침투가 억제되어 ettringite 및 gypsum 등 성능저하를 일으키는 반응생성물이 적은 좋은 결과를 나타내었다고 생각된다.
- 4) 플라이애시 혼합시멘트 및 고로슬래그시멘트 페이스트의 Ca(OH)₂양은 보통포틀랜드시멘트 페이스트에 비하여 수중에서 각각 58% 및 28%, 황산나트륨용액에서는 55% 및 20%의 낮은 값을 나타내었으며, 3종류 포틀랜드시멘트계 중에서는 실리케이트비가 낮

은 저열포틀랜드시멘트 페이스트의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 양이 가장 작은 좋은 결과를 나타내었다.

이상의 실험결과를 종합고찰해 볼 때 황산염침식에 유효한 콘크리트 구조물용 시멘트로써는 포틀랜드시멘트계보다는 광물질혼화제를 혼합한 혼합시멘트계가 적절하다고 판단된다.

참고문헌

1. 문한영, 김성수, 김홍삼, "철근콘크리트 복개구조물의 성능저하 원인 및 철근부식의 평가," 대한토목학회논문집, Vol. 20, No. 2-A·March, 2000, pp. 273-282.
2. Haque, M. N., Al-Khaiat, H., "Durable Concrete Structure in a Chloride-Sulfate Rich Environment," Concrete International, 9, 1999, pp. 49-52.
3. 神谷昌文, 國田淳, 關口信一郎, 下林清一, "海洋環境下に30年間曝されたコンクリートの物理化學的評價," 土木學會論文集, V. 39, No. 592, 1998, pp. 131-145.
4. Khatri, R. P., Sirivivatnanon, V., "Role of Permeability in Sulfate Attack," Cement and Concrete Research, Vol. 27, 1997, pp. 1179-1189.
5. William G. Hime, Bryant Mather, "Sulfate Attack," or is it?," Cement and Concrete Research, Vol. 29, 1999, pp. 789-791.
6. Omar Saeed Baghabra Al-Amoudi, Mohammed Maslehuddin, Mahmoud M. Saadi, "Effect of Magnesium and Sodium Sulfate on the Durability Performance of Plain and Blended Cements," ACI Materials Journal, Jan.-Feb., 1995, pp. 15-24.
7. Ouyang C., Nanni A., Chang, W. F., "Internal and External Source of Sulfate Ion in Portland Cement Mortar," Cement and Concrete Research, Vol. 18, 1988, pp. 699-709.
8. Shen Yang, Xu Zhonzi, Tang Mingshu, "The Process of Sulfate Attack on Cement Mortars," Advanced Cement Based Materials, Vol.4, 1996, pp.1-5.
9. Al-Amoudi, O. S. B., Rasheeduzzafar, Maslehuddin, M., Abduljawwad S. N., "Influence of Chloride Ions on Sulphate Deterioration in Plain and Blended Cement," Magazine of Concrete Research, Vol. 1, 1994, pp. 113-123.
10. Irassar E. F., Di Mario A., Batic O.R., "Sulfate Attack on Concrete with Mineral Admixtures," Cement and Concrete Research, Vol. 26, 1996, pp.113-123.
11. Japan Cement Association, "Cement & Concrete Encyclopedia," 1996, pp.204-205.
12. Silva Filho L. C. P., Agopyan V., "Effect of Silica Fume on Concretes against Sulfate Attack," Proceeding of the International Conference on Concrete Under Severe Conditions, CONSEC '95, Aug., 1995, pp. 1227-1236.
13. Rasheeduzzafar, Dakhil F. H., Al-Gahtani A. S., Al-Saadoun S. S., Maher A. Bader, "Influence of Cement Composition on Corrosion of Reinforcement and Sulfate Resistance of Concrete" ACI Material Journal, 1990, pp. 114-122.
14. Samarai M. A., Magazine of Concrete Research, V. 28, 1976, pp.130.
15. Tuthill L. H., ASTM STP., 169-A, 1966, pp.275.
16. Menashi D., Bryant Mather, "Sulfate Attack on Concrete - Research Needs," ACI Material Journal, Jan.-Feb., 1991, pp.62-69.
17. Mehta P. K., Proceeding of 7th International Congress on the Chemistry of Cement, V. 3, 1980, pp.1-5.
18. Mangat P. S., Khatib J. M., "Influence of Fly Ash, Silica Fume, and Slag on Sulfate Resistance of Concrete," ACI Material Journal, Sep.-Oct., 1995, pp.542-552.
19. 松藤泰典, 原田志津男, 米澤敏男, 長尾之彦, "硫酸酸性地盤に接する高品質コンクリートの暴露5年目の微小構造," コンクリート工學年次論文報告集, V. 21, No. 2, 1999, pp. 805-810.
20. Torii K., Taniguchi K., Kawamura M., "Sulfate Resistance of High Fly Ash Content Concrete," Cement and Concrete Research, Vol. 25, 1995, pp. 759-768.
21. Omar Saeed Baghabra Al-Amoudi, Mohammed Maslehuddin, Yaser A. B. Abdul-Al, "Role of Chloride ions on Expansion and Strength Reduction in Plain and Blended Cements in Sulfate Environments," Construction and Building Materials, V. 9, No. 1, 1995, pp. 25-33.
22. Mehta P. K., Paulo J. M. Monteiro, "Concrete - Structure, Properties, and Materials," 2nd Edition, 1993, pp. 25.

23. Mirjana Djuric, Jonjaua Ranogajec, Radovan Omorjan, Sasa Miletic, "Sulfate Corrosion of Portland Cement-Pure and Blended with 30% of Fly Ash," Cement and Concrete Research, Vol. , 1996, pp. 1295-1300.

24. Torii K., Kawamura M., "Effect of Fly Ash and Silica Fume on the Resistance of Mortar to Sulfuric Acid and Sulfate Attack," Cement and Concrete Research, Vol. 24, 1994, pp. 361-370.

요 약

5종류 시멘트로 제조한 모르타르를 황산나트륨용액에 재령 400일동안 침지하여 압축강도, 성능저하 지수 및 길이변화를 측정한 결과, 혼합시멘트계 모르타르가 포틀랜드시멘트계 모르타르와 비교하여 우수한 결과를 나타내었다. 그래서 5종류 시멘트 페이스트의 공극크기 0.1 μm 이상되는 공극량을 비교해본 결과, 2종류 혼합시멘트계 모르타르의 경우 포졸란반응 및 잠재수경성의 영향으로 인하여 조직구조가 밀실한 수화생성물이 다량으로 생성되었기 때문에 포틀랜드시멘트계 페이스트보다 적게 나타났다. 한편 XRD, ESEM, EDS 및 TG 분석에 의하면, 혼합시멘트계 페이스트는 ettringite 및 gypsum 등의 성능저하를 일으키는 반응생성물이 포틀랜드시멘트계 페이스트보다 월등히 적게 나타났다. 뿐만 아니라 침지재령 400일에서 플라이애시 혼합시멘트 및 고로슬래그시멘트 페이스트의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 양도 보통포틀랜드시멘트 페이스트와 비교하면 수중에서는 58 % 및 28 %, 황산나트륨용액에서는 55 % 및 20 %의 낮은 좋은 결과를 나타내었다.

(접수일자 : 2000. 7. 25.)