

R&D /
13CTAP-0
66371-03

생화학적 침식을 받는 콘크리트 구조물의 내구수명 향상을 위한
CAC계 화학반응 차단형 보수재 개발
2016 / 05
국토교통과학기술진흥원
국 토 교 통 부

Infrastructure R&D Report

보안과제(), 일반과제(○)/공개(○), 비공개()
국토교통기술촉진연구사업 제3차연도 최종보고서

발 간 등 록 번 호
11-1613000-001292-01

R&D /
13CTAP-066371-03

생화학적 침식을 받는 콘크리트
구조물의 내구수명 향상을 위한
CAC계 화학반응 차단형 보수재
개발
최종보고서

2016. 05

주관연구기관 / 군산대학교 산학협력단

국토교통부
국토교통과학기술진흥원

제 출 문

국토교통과학기술진흥원장 귀하

‘생화학적 침식을 받는 콘크리트 구조물의 내구수명 향상을 위한 CAC(calcium aluminate cement)계 화학반응 차단형 보수재 개발’(연구개발 기간 : 2013. 04. 01 ~ 2016. 03. 31) 과제의 최종보고서 12부를 제출합니다.

2016 . 5 . .

주관연구기관명 : 군산대학교 산학협력단장 김 동 익 (인)

공동연구기관명 :

참여기관명 : (주) 빌드캡 대표이사 하 상 욱 (인)

주관연구기관책임자: 이 승 태

공동연구기관책임자:

참여기관책임자: 하 상 욱

국토교통부소관 연구개발사업 운영규정 제38조에 따라 최종보고서 열람에
동의합니다.

보고서 요약서

과제 고유 번호	13-CTAP-06637 1-03	해당 단계 연구 기간	2015.04.01. ~ 2016.03.31.	단계구분	3/3 (해당단계)/(총단계)
연구사업명	중사업명	국토교통기술촉진연구사업			
	세부사업명	기초원천			
연구과제명	대과제명				
	세부과제명	생화학적 침식을 받는 콘크리트 구조물의 내구수명 향상을 위한 CAC계 화학반응 차단형 보수재 개발			
연구책임자		해당단계 참여 연구원 수	총: 9 명 내부: 1 명 외부: 8 명	해당단계 연구개발비	정부:110,000천원 기업:37,000천원 정부 외: 천원 계:147,000천원
		총 연구기간 참여 연구원 수	총: 31 명 내부: 3 명 외부: 28 명	총 연구개발비	정부:300,000천원 기업:105,000천원 정부 외: 천원 계:405,000천원
연구기관명 및 소속 부서명	군산대학교 산학협력단 / 토목공학과			참여기업명 : (주) 빌드캠	
국제공동연구	상대국명:			상대국 연구기관명:	
위탁연구	연구기관명:			연구책임자: 이승태	
요약(연구개발성과를 중심으로 개조식으로 작성하되, 500자 이내로 작성합니다)				보고서 면수 :	

< 국문 요약문 >

연구의 목적 및 내용	본 연구는 하수관거, 오폐수 처리시설 구조물 등 생화학적 침식이 발생하는 콘크리트 구조물에 기존의 화학반응형 보수재가 아닌 화학반응 차단형 무기계 칼슘알루미나 시멘트계 보수재를 적용함으로써, 콘크리트의 생화학적 침식 저항성 극대화를 위한 신개념 보수재 적용 기술을 개발하는 것을 연구목표로 한다.				
연구개발성과	1. 질적성과 - 콘크리트의 생화학적 침식 저항성 극대화 원천기술 개발 - 화학반응 차단형 보수재 개발 - 칼슘알루미나 시멘트계 보수재의 현장적용 원천기술 개발 2. 양적성과 - 논문: 1편, 학술회의 논문: 9편, 특허출원: 1건, 현장적용: 1건				
연구개발성과의 활용계획 (기대효과)	- 친환경 보수재 기술개발로 원천기술 선점 및 국가 기술경쟁력 확보 - 하수관거, 하수처리시설 등 생화학적 침식 관련 구조물에 대한 지침 및 국가/국제 표준 개발에 활용 - 신청기업의 국내외 네트워크를 통한 사업화 추진 - 기술개발의 권리를 확보하여 지식 재산권 추가 출원 및 신기술 추진 - 신뢰도 높은 열화방지 보수재료 개발로 인한 콘크리트 생산업체, 시공업체, 설계업체 등 건설업체와의 기술공조 및 전략적 컨소시엄 가능 - 고내구성 보수재 개발을 통한 고품질 건설소재 개발에 응용				
핵심어 (5개 이내)	콘크리트	생화학적 침식	알루미나시멘트	보수재	내구수명

〈 SUMMARY 〉

Purpose & Contents	The purpose of this research is to develop the technology which mitigates biogenic corrosion occurring in underground concrete structures using a repair material based calcium aluminate cement.				
Results	1. Qualitative results - To develop the basic technology to improve resistance against biogenic corrosion in concrete - To develop repair materials to minimize chemical reaction - To develop the basic technology for application of the repair materials in the field. 2. Quantitative results - Research papers: 1, Proceedings: 9, Patents: 1, Field applications: 1				
Expected Contribution	- It is easy to obtain a basic technology through the development of eco-friendly repair materials. - It is possible to establish standards or codes related with concrete structures under biogenic corrosion. - Technologies of repair materials are able to apply to new industries such as an inventory concrete materials and a repair materials. - The development of high-durable repair materials is able to guarantee a long serviced life of underground concrete structures and to reduce the maintenance cost.				
Keywords	Concrete	Biogenic corrosion	Aluminate cement	Repair materials	Service life

< CONTENTS >

1. Introduction	1
2. Present technologies	5
3. Research contents and achievements	17
4. Achievements for research goals and contributions	51
5. Plan for applications	52
6. Technology information collected from abroad	53
7. Degree of security	54
8. Research facilities and equipments enrolled	55
9. Safety measures in the laboratory	56
10. Research products	57
11. Others	58
12. References	59

< 목 차 >

1. 연구개발과제의 개요	1
2. 국내외 기술 개발 현황	5
3. 연구 수행 내용 및 성과	17
4. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도	51
5. 연구개발성과의 활용 계획	52
6. 연구 과정에서 수집한 해외 과학기술 정보	53
7. 연구개발성과의 보안등급	54
8. 국가과학기술종합정보시스템에 등록한 연구시설·장비 현황	55
9. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적	56
10. 연구개발과제의 대표적 연구 실적	57
11. 기타 사항	58
12. 참고 문헌	59

제1장. 연구개발과제의 개요

1. 연구개발 목적

20세기 들어 산업구조의 고도화에 따른 건설산업의 혁신적인 진보와 더불어 콘크리트의 사용량도 크게 증가하여 우리나라의 경우 현재 연간 약 3억톤 정도를 생산하고 있으며, 그 이용기술도 획기적으로 발전해 왔다. 뿐 만 아니라, 향후 산업의 발달 및 사회구조의 다양화 등으로 인하여 사회 기반시설 확충에 따른 초고층빌딩, 대단면 지하심도 구조물, 장대교량, 수중도시, 원전구조물 등 건설프로젝트가 증가함에 따라 콘크리트의 수요는 꾸준히 증가할 것으로 예상된다. 콘크리트는 경제적이고 내구성이 우수하여 유지관리가 비교적 적게 요구되는 반영구적인 구조재료로 인식되어 왔으며, 철강재와 더불어 SOC 산업에 이용되는 대표적인 건설재료이다. 또한, 콘크리트는 공학적 성능이 우수하며, 경제적 효능성도 뛰어나기 때문에 건설산업에서 그 사용량이 약 80% 이상을 차지할 정도로 매우 중요한 건설재료로 자리매김하고 있다. 특히, 콘크리트의 주재료인 시멘트는 연간 약 6300만톤 가량 생산되어 콘크리트 제조를 위해 사용되고 있다(한국양회공업협회, 2010).

선진외국의 경우, 1910년대 이후로 콘크리트 구조물이 접하는 환경하중(생화학적 침식, 황산염침식, 산침식, 해수침식 등)으로 인하여 발생하는 콘크리트의 내구성 저하에 대한 관심이 증가하는 실정이다. 환경하중에 의한 침식을 받은 콘크리트 구조물은 공용연수 감소뿐 만 아니라 성능회복을 위한 보수 및 보강에 소요되는 비용이 막대하기 때문에 재료적 변수 및 환경요인에 따른 침식 정도를 정확히 예측하는 것이 무엇보다도 중요하다. 이와 같은 이유로 인하여, 선진외국에서는 환경하중에 의한 내구성저하 문제를 심각하게 인식하여, 장기내구성 실험 및 내구수명 예측을 위한 수치모델화 연구에 막대한 인력 및 연구비를 정부차원에서 지원하고 있다. 특히, 영국에서는 최근 30년간 환경하중과 콘크리트 구조물의 열화와 관련한 연구를 통하여 시멘트의 대체 재료를 통한 고내구성 콘크리트 개발을 성공적으로 수행한 것으로 보고되고 있다(Rilem Report, 1990). 캐나다는 한랭지역에 축조된 콘크리트 구조물에 대한 조사를 통하여 지하토양 중 유해이온 및 동해의 복합열화에 의한 콘크리트의 열화를 보고하였으며, 이를 바탕으로 관련규준 제정을 위하여 내구성 Committee에 연구내용을 반영하기도 하였다(Concrete Association of Canada, 2006). 또, 미국은 1920년대부터 환경하중에 저항성이 우수한 고내구적인 콘크리트를 개발하기 위하여 South Dakota, Colorado 등 주정부차원에서 연구를 주관하였다(Concrete International, 1983). 그러나, 국내의 경우, 콘크리트의 내구성능에 영향을 미치는 환경하중과 관련한 연구실적이 많이 부족하며, 관련연구도 매우 한정되어 있는 실정이다.

일반적으로 보통포틀랜드시멘트는 주성분이 calcium silicate로 이루어진 것에 비해 알루미나 시멘트는 주요 성분이 calcium aluminate로 이루어져 있는 무기질계 기능성 바인더이다. 알루미나 시멘트는 일반 OPC가 수화하면서 발생하는 portlandite를 생성하지 않기 때문에 황산염침식과 같이 gypsum($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)에 의한 열화가 발생하지 않는다. 뿐만 아니라 알루미나 시멘트에 다량으로 함유되어 있는 알루미나 이온은 박테리아의 생성을 억제하여 생화학 저항성이 우수한 건설재료로 알려져 있다.

본 연구에서는 하수침식을 받는 지하구조물에 대한 비파괴검사 및 코어링 실험을 수행함으로써,

생화학적 침식을 받는 콘크리트 구조물의 열화 메커니즘을 규명하였다. 또, 알루미나시멘트를 사용한 모르타르의 응결, 유동성, 압축 및 부착강도, 밀도, 미세조직구조, 이온분포 등을 실험적으로 규명하였으며, 또한 알루미나시멘트 대체율에 따른 염소이온침투저항성, 내산성 등 내구성을 평가하였다. 최종적으로, 실험결과를 활용하여 알루미나 시멘트계 보수재를 실제 하수구조물의 1차 침전조에 노출시켜 경과년수별 성능을 평가하였으며, 현장적용성 평가도 아울러 실시하였다. 본 연구로부터 도출된 실험결과를 통하여 알루미나 시멘트의 하수구조물용 보수재료의 적합성을 고찰함으로써, 향후 극한환경에 노출된 콘크리트 구조물의 내구수명 향상을 위한 기초자료로 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

2. 연구개발의 필요성

현재, 고도의 산업화로 인한 환경오염 및 유해환경에서 비롯된 콘크리트 구조물의 성능저하를 방지하기 위하여 유지보수 공법 및 재료에 대한 관심이 높아지는 추세이다. 그러나, 현재 국내에서 상용화되는 시멘트 바인더 중심의 보수재의 경우 내구성 및 내산성에 취약한 기능적 문제점이 나타나고 있다. 특히, 생화학적 침식환경에 노출된 콘크리트의 내구성 저하 문제로 인하여 환경오염, 구조물의 수명단축, 기술신뢰도 하락 등 부정적 영향이 도출되고 있으며, 이를 방지하기 위한 고기능성 보수재료의 개발이 절실한 실정이다.

현재까지 개발된 콘크리트 내구성 증진을 위한 보수재는 주로 콘크리트 중으로 외부 유해이온의 침투방지를 목적으로 불투수성을 강화시킨 보수재가 대부분인 반면, 보수재 자체가 화학저항성을 가지며, 외부 열화요인에 대하여 능동적으로 대처하는 화학반응 차단형 보수재의 개발은 상대적으로 미비한 실정이다.

전 세계적으로 기존 구조물의 유지관리 비용은 신규 건설되는 구조물 시공과 관련한 비용에 비하여 기하급수적으로 증가하고 있다. 최근 우리나라의 구조물 유지보수비용은 약 24조원으로서 그 중에서 대략 5%정도는 지하구조물의 생화학적 침식에 대한 보수비용으로 사용되고 있다 (한국건설기술연구원, 1994).

선진외국과 비교하여 국내의 유지보수에 대한 연구 및 R&D 투자실적은 매우 미비한 실정이며, 콘크리트 구조물의 생화학적 침식의 심각성에 대한 인식도 다소 부족한 현실이다. 따라서, 콘크리트 구조물의 생화학적 침식에 따른 유지보수비용 절감을 위하여 우수한 성능을 지닌 내산성 보수재의 개발이 요구된다.



그림 1.1 주요국 건설투자 중 유지관리 투자의 비중 (2000)



그림 1.2 주요 국가의 유지관리 시장규모

선진외국에서는 반세기 전부터 콘크리트 유지관리 시스템 구축을 위한 로드맵을 작성하여 운영하고 있으며, 이로 인한 유지관리 비용이 꾸준히 증가하고 있다. 특히, 미국의 경우 2003년 기준으로 9000억불 이상을 유지관리 비용으로 투자함으로써, 유지관리 시장을 선도하고 있다.

국내의 경우도, 2005년 이후 보수재료 활용 및 유지관리 시장 활성화 로드맵을 작성함으로써, 보수재의 시장확대를 추진하고 있으며, 2006년 기준 약 10조 이상의 유지관리 시장이 형성되고 있다. 보수재 시장은 구조물의 노후화 및 환경오염 등으로 인하여 급속한 증가가 예상되므로, 우수한 보수재의 개발이 보다 시급한 실정이다.

3. 연구개발 범위

(1) 하수구조물용 보수재료에 대한 이론적 고찰

- 생화학적 침식 메커니즘에 대한 이론적 고찰
- 알루미나 시멘트 보수재의 활용성 및 적용성에 대한 이론적 검토
- 알루미나 시멘트계 보수재의 특성 검토

(2) 하수암거 구조물의 현장조사 및 침식도 평가

- 구조물 환경조건 및 각 부위별 피해상태 조사
- 비파괴검사를 통한 구조물의 성능평가
- 생화학적 침식에 의한 반응생성물 평가
- 생화학적 침식 메커니즘 규명

(3) 알루미나 시멘트계 보수재의 성능평가

- 알루미나 시멘트계 보수재의 응결 및 유동성
- 알루미나 시멘트계 보수재의 압축 및 부착강도 특성
- 알루미나 시멘트계 보수재의 수화반응 특성
- 알루미나 시멘트계 보수재의 미세구조
- 알루미나 시멘트계 보수재의 성능에 대한 SCM의 효용성 평가

(4) 알루미나 시멘트계 보수재의 내구성

- 알루미나 시멘트계 보수재의 염소이온 침투저항성
- 산침식을 받은 알루미나 시멘트계 보수재의 성능변화

(5) 보수재의 현장노출 실험

- 알루미나 시멘트 보수재의 현장노출 실험
- 노출경시 변화에 따른 알루미나 시멘트 보수재의 역학적 특성 평가

제2장. 국내외 기술 개발 현황

2.1 국내외 연구동향 및 기존연구의 문제점

국내의 경우, 과거 차수기능을 강화시킨 시멘트계 보수재가 주로 콘크리트 구조물의 보수보강을 위하여 적용되어 왔다. 1990년대 초에 이르러 도심지 하수박스에서 박테리아 세균에 의한 콘크리트의 열화가 보고되기 시작하면서부터 하수구조물의 열화 및 부식방지 대책에 관한 연구는 1990년대부터 본격적으로 시작되었다 (한국건설기술연구원, 1994). 또, 2004년 (주)트라이포트는 '향균 콘크리트 제조기술 개발'에 대한 연구를 수행하여, 하수구조물용 액상형 무기질 향균제를 개발하였으나, 시공실적은 그다지 많지 않다. 국내의 경우 열화원인을 근원적으로 차단한 기능성 보수재에 대한 연구실적은 매우 미흡하여 칼슘알루미나 시멘트계 보수재에 대한 보다 광범위한 연구 및 기술개발 실적이 요구된다.

프랑스, 영국, 독일 등 선진외국에서는 생화학적 침식을 받는 환경에서 액상형이 아닌 고함량 알루미나 시멘트계 무기질 분말형 보수재가 주로 적용되어 오고 있으며, 현장적용 실적도 비교적 풍부한 편이다. 특히, 30여년 전부터 프랑스의 Larfarge는 생화학적 침식에 의하여 열화된 도심지 하수관거의 보수를 위하여 SewperCoat라는 알루미나 시멘트 보수재를 적용하였으며, 영국의 GBG Ltd.도 스코틀랜드 Dalmuir Sewage Treatment Works의 하수구조물 보수를 위하여 High Alumina Cement를 적용한 실적을 보유하고 있다.

시멘트계 중심의 보수재가 생화학적 침식 저항성이 떨어지는데 비하여 알루미나 시멘트계 보수재는 박테리아 생성 환경에서 산의 농도를 중화시킬 수 있는 산중화능력이 우수하여 하수관거, 하수박스 등 지하구조물에 적용이 가능하다(US Concrete Pipe Hand book, 2001). 그러나, 현재까지 알루미나 시멘트계 보수재는 생화학적 침식에 대한 저항이 우수한 반면, 경제성의 문제점으로 인하여 긴급보수공사용 보수재료로서 주로 그 적용범위가 제한되어 왔다.

2.2 하수관거내 열화요인 및 발생 과정

하수관거를 포함하여 대부분의 하수구조물은 폐쇄형 구조로서 지중에 매립되어 있으므로 내부에는 매우 높은 습도를 유지하고 아울러 각종 오염물질 및 유해가스의 농도가 높아 일반 구조물 대비 열화의 진행속도가 빠르고 내구연한도 상당히 단축되는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 하수시설 콘크리트의 열화요인으로서의 아래와 같이 크게 화학적 침식과 물리적 침식으로 구분되며 세부적으로는 7가지 부식현상을 들 수 있는 데 환경요인에 따라 복합적 또는 유기적으로 작용하고 있다. (한국건설기술연구원, 1989)

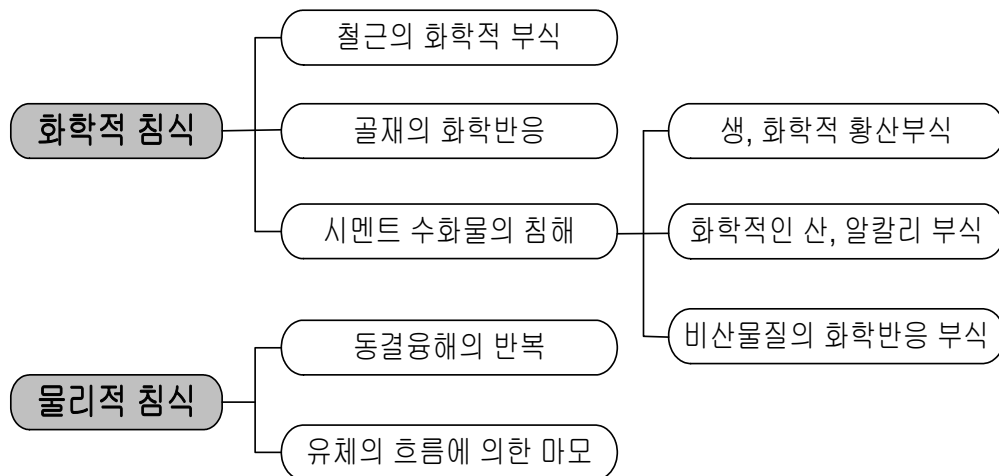
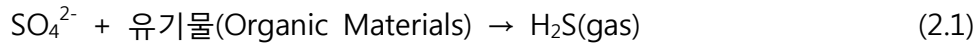


그림 2.1 하수시설 콘크리트의 열화 요인

이중에서 물리적 침식은 일반적인 콘크리트의 내구성 및 내마모성에 관련된 부분과 중복되는 것으로서 본 기술에서 대상으로 하고 있는 하수관거의 특수 환경에는 화학적 침식에 의한 열화가 좀 더 비중 있게 고려되어야 한다. 일반적으로 콘크리트의 화학적 침식이란 콘크리트의 시멘트 수화물이 어떤 종류의 화학물질(부식성 물질)과 반응하여 용출됨으로써 시멘트 경화체의 조직이 다공화 되거나 반응에 의하여 팽창을 일으켜 구조물의 성능이 저하되는 현상을 말하며, 화학적 침식의 주요인은 산(Acid ion)에 의한 침식으로서 주로 황산염 및 황화수소에 의한 것이며 유기계 보수재를 적용한 경우와는 달리 적용부위와 동질의 무기계 특히 시멘트계 보수재를 적용할 경우 시멘트 수화물을 침식시킴으로써 보수재의 내구성을 저하시키는 단점이 있다. 일반적으로 황산염 침식이라고 하면 황산염에 의해서 시멘트 또는 콘크리트 경화체가 에트링자이트를 생성시키고 이로 인하여 경화체 내부에 균열이 발생하기 때문에 열화가 급격하게 진행되는 것으로 알려져 있다. 하지만 황산염 침식에 있어서 가장 중요한 점은 에트링자이트의 생성뿐만 아니라 이수석고의 생성이라 할 수 있다. 에트링자이트 보다 결정이 더 큰 이수석고가 다량 생성됨으로써 이미 경화한 콘크리트 내부에 팽창압을 유발시키며 일정 수준 이상의 한계에 도달하면 균열이 발생하게 된다. 따라서 콘크리트는 강도저하 및 유해성분의 침투가 가속화되며 이로 인하여 황산염 침식이 점점 빨라지고 궁극적으로는 시멘트수화물의 조직 와해, 콘크리트 박리·박락, 철근의 노출 및 부식을 유발시켜 콘크리트의 내구성을 저하시킨다. 이와 관련하여 우선 본 보수재의 특징을 설명하기에 앞서 하수관거 내에서 발생할 수 있는 열화인자인 황산염 및 황화수소의 발생과정에 대해 소개하고 이

로 인하여 화학적 침식 중 생·화학적 침식에 의한 콘크리트의 열화과정을 설명하고자 한다.

하수관내에 유입되는 생활 오폐수는 시간의 경과에 따라 하부에 슬러지 형태로 침전되어 있으며 이러한 퇴적층 내부에 생존하는 혐기성 미생물이 유기물을 분해하는 과정에서 다량의 황화수소(H_2S)를 발생시키게 된다.



위와 같은 황화수소의 생성반응은 혐기성 또는 무산소 환경에서만 발생하기 때문에 하수관거에서 황화수소가 주로 발생하는 장소는 용존산소가 없고 하수에 의해 침수되어 있는 관 바닥의 침전물 표면이라고 할 수 있다. 한편 이는 하수에 포함된 물질의 종류와 함유량, 유량 변화율 및 pH에 따라 달라진다.

이렇게 발생한 황화수소는 하수관 상부에 집중되고 또 이는 콘크리트 면에 서식하는 호기성 미생물인 황산화 세균(Thiobacillus 속 균주)에 의해 아래의 그림에서와 같이 공기 중의 산소와 반응하여 콘크리트를 열화시키는 주 원인인 황산으로 전환되어 진다.

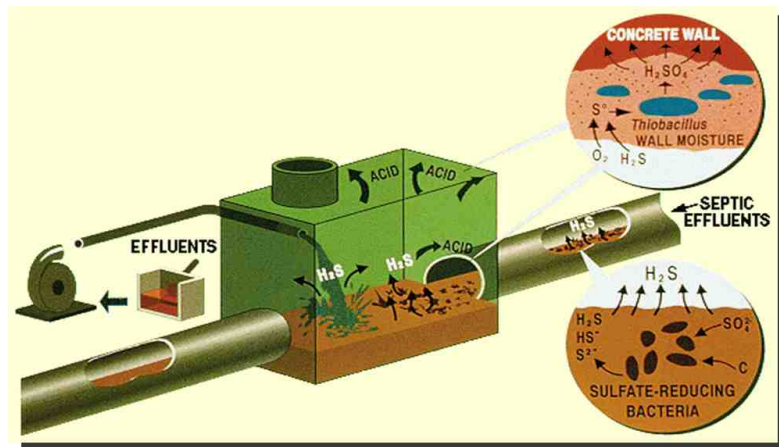


그림 2.2 하수관내 열화 모식도

그러므로 아래의 사진에서와 같이 하수관내에서의 생·화학적 침식은 오히려 하수가 닿는 콘크리트 바닥면보다는 황화수소가 밀집된 상단부의 열화가 더욱 심각하며 이는 하수면 위에서부터 열화의 정도가 강해지는 것으로 나타나 있다.

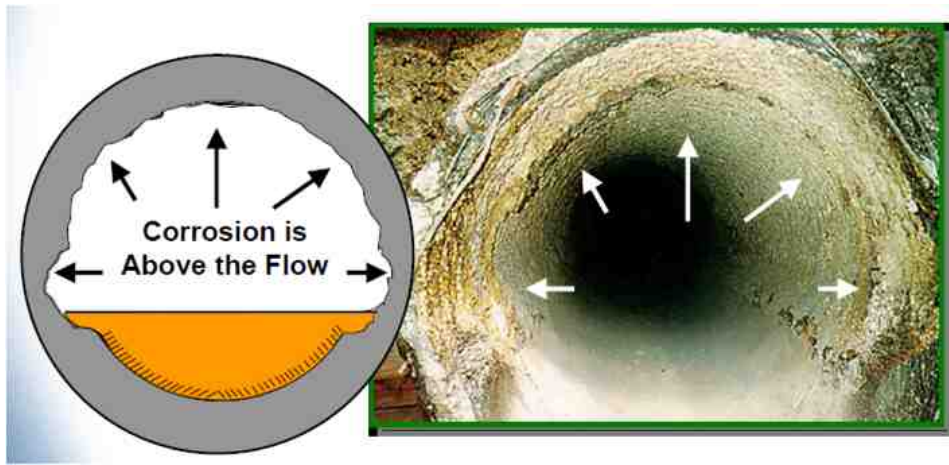


그림 2.3 하수관내 부위별 열화정도

일반적으로 철의 부식 및 콘크리트의 침식은 열화요인의 농도 및 양에 따라 보수를 결정하여야 겠지만 아래의 그림에서와 같이 황산염에 의해 일시적으로 반응하는 것이 아니라 시간의 흐름에 따라 서서히 반응하고 가용한 황산염의 양이 얼마인지를 고려해야 하므로 적용에 따라서 일정량 이하에서는 그 진행속도도 급속하지 않아 치명적인 결함을 나타내지 않을 수도 있다. 하지만 본 기술의 적용처인 하수관의 경우는 지속적으로 오폐수가 유입되고 이로 인한 황화수소 및 기타 열화요인들이 계속 발생이 되므로 이에 보수재 또한 내화학 저항성이 장기적으로 확보되는 재료를 선택하여야 한다.

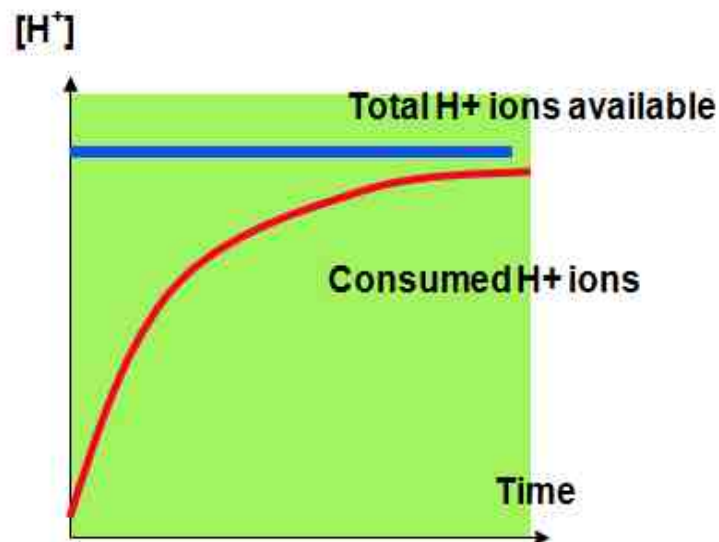


그림 2.4 가용한 황산염이온 대비 경시변화

2.3 생·화학적 반응에 의한 열화 매커니즘

2.3.1 황화수소에 의한 콘크리트 열화 메커니즘

콘크리트를 침식시키는 가스에는 황화수소(H₂S), 아황산가스(SO₂), 불화수소(HF), 염화수소(HCl) 등이 있다. 황화수소는 화학공장, 제철공장 등의 제조 공정에서 발생하는 것 이외에도 본 보수재의 대상이 되는 하수도나 또는 온천의 가스분기 등에서 다량 발생되고 있다. 황화수소는 그 자체로도 시멘트 경화체 중의 수산화칼슘과도 반응하여 수용성의 염을 만들기 때문에 수산화칼슘을 용출시킨다.



즉 앞서서 설명한 바와 같이 황화수소는 미생물에 의해 황산으로 변화되어 시멘트 경화체를 침식시키는 주 원인으로 작용하나 이것 외에도 황화수소는 그 자체만으로도 수산화칼슘을 수용성의 물질로 변화시켜 용출시키는 작용을 한다.

2.3.2 황산염에 의한(Sulfate Attack) 콘크리트 열화 메커니즘

황산염은 화학공업원료로서 널리 사용되고 있으며, 비료에도 많이 사용되고 있다. 또한 일부지역에서는 토양 중에 많이 함유되어 있고, 하천수나 온천수, 화산지대의 용수, 공업용 배수, 하수 중에도 함유되어 있다. 또한 바닷물에도 함유되어 있어 해수에 의한 콘크리트의 성능저하에도 황산염이 관계된 것으로 사료된다. 한편 시멘트는 C₂S, C₃S로 불리는 calcium silicates상과 C₃A, C₄AF로 불리는 calcium aluminates상으로 이루어져 있다. 이중에서 C₂S(belite), C₃S(alite)는 시멘트의 약 70% 이상을 이루고 있으며 이 두 상이 수화반응(hydration)을 통하여 C-S-H상과 수산화칼슘을 생성하게 된다. 일반적으로 시멘트가 완전히 수화가 완료되면 최초 무게의 약 20% 수준에 해당하는 수산화칼슘을 형성하여 높은 pH를 유지하게 되어 전체적으로 알칼리성을 띄게 된다.



이때 외부로부터 황산염이 침투하는 경우 수산화칼슘은 이들 황산염과 반응하여 이수석고를 생성하게 된다.

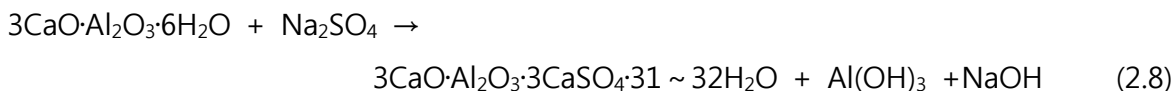


이 반응에서 생성되는 CaSO₄·2H₂O는 물에 대한 용해도가 그렇게 크다고 밝혀지진 않았지만 다소 물에 용해되기 때문에, 이 반응에 의해서 시멘트 경화체 중의 수산화칼슘을 용출시켜 표면부터 점차 조직이 거칠어진다. 이 과정을 통하여 육각판상의 형태를 가지는 수산화칼슘이 육각주상의

형태를 가지는 이수석고로 상전이 되는 과정에서 콘크리트 경화체 내부에 팽창압이 발생하게 된다. 시멘트 생산과정에서도 적은 양이지만 이수석고가 첨가되어 제조되나 수화초기에 이들 이수석고는 칼슘알루미네이트상과 반응을 하여 소비되기 때문에 아무런 문제가 없지만 경화이후에 생성되는 이수석고는 결정의 형태가 변화하면서 콘크리트 내부에 팽창압을 유도하게 된다. 황산염 침식이 지속되어 이수석고의 생성량이 일정 수준이상으로 증가하거나 한 부분에 집중되는 경우 콘크리트는 균열을 발생시키고 일단 균열이 생성되면 황산염의 침투속도가 더욱 증가하게 되며 이로 인하여 황산염 침식은 급격하게 빨라지게 된다. 아울러 위의 반응에서와 같이 황산염 침식으로 생성된 이수석고($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)는 시멘트경화체 중의 미반응 $\text{C}_3\text{A}(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$ 나 또는 이미 생성된 모노설페이트($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 및 C_4AH_{13} 는 가역반응을 통하여 에트링가이트로 알려져 있는 칼슘설퍼알루미네이트 즉, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31 \sim 32\text{H}_2\text{O}$ 를 생성한다.



이 반응으로 생성된 에트링가이트는 시멘트 바실루스(cement bacillus)로도 불리기도 하며 생성시 이수석고 보다는 덜하지만 팽창압을 유발시키게 되고 열화를 가속화 시킨다. 이 팽창압에 의해 콘크리트에 균열 및 붕괴가 생기는 것이다. 또한 황산염이 직접 칼슘알루미네이트와 반응하여 에트링가이트를 생성하기도 한다.



황산염에 의한 콘크리트의 성능저하는 우선 표면부분에 팽창성의 균열을 일으켜 이 부분이 박리되고 박리현상의 반복으로 인하여 황산염 침식이 발생하게 된다.

2.4 알루미나 시멘트의 내화학저항성 메카니즘

2.4.1 알루미나 시멘트

한국산업규격에서는 KS L 5205에 알루미나 시멘트에 대해 정의하고 있다. 알루미나 시멘트는 보크사이트, 석회석, 점토 등이 주성분이 혼합물을 반사로, 전기로 또는 회전식가마에서 약 1,500°C에서 1,600°C의 고열의 온도로 용해하여 얻어지는 것으로 가장 큰 특징은 빠른 경화성을 갖는다는 것이다. 적절한 보크사이트는 50%에서 60%의 알루미나, 25%까지의 산화철, 5%미만의 무수규산, 10%에서 30%의 수화수를 갖는다. 석회석은 소량의 무수규산, 마그네시아를 포함한 것이어야 한다. 알루미나 시멘트는 35%에서 40%의 석회, 40%에서 50%의 알루미나 15%까지의 산화철, 6%이하의 무수규산을 포함한다. 주된 삼탄화합물은 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 이다.

알루미나 시멘트는 주요 구성 광물로 calcium aluminate $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 를 주로 하는 calcium aluminate cement의 일반적 호칭이다. 알루미나 시멘트는 황산염에 대한 내화학적 특성을 갖는 시멘트를 찾으려는 연구에서 개발된 것으로 프랑스의 Lafarge사의 J.Bied가 1908년에 특허를 얻었다. 이 시멘트는 석회석과 bauxite를 코크스와 함께 용융하여 만들어져 Cement Foudu라 불리었다. 또한 알루미나 시멘트는 표 2.1에서 보는 바와 같이 CaO 와 Al_2O_3 를 주요 성분으로 하고 있으며 그 조성 광물은 5성분상평형 ($\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FeO}-\text{SiO}_2$)으로 정해진다.

주된 수경성 화합물은 mono-calcium aluminate(CA)이며 CA외에 C_{12}A_7 을 소량 함유하고 알루미나 성분이 많아짐에 따라 CA_2 , CA_6 혹은 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 도 함유하고 그 외에 천연원료 중에 존재하고 있는 SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , TiO_2 등의 성분에 의하여 $\beta\text{-C}_2\text{S}$, C_2AS , ferrite($\text{C}_2\text{F}-\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ 고용체)도 함유할 수 있고 결정화가 불완전하면 glass상도 있을 수 있다. 그림 2.9는 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 삼성분계에서 알루미나 시멘트의 영역을 보이고 있다.

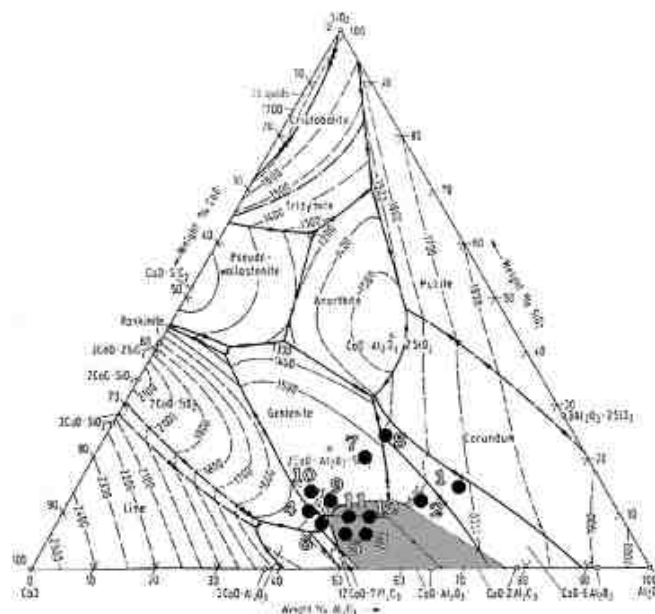


그림 2.5 알루미나 시멘트의 삼성분계 영역

2.4.2 알루미나 시멘트 특성

(1) 수화반응

알루미나 시멘트는 화학적 저항성 외에도 조강성과 내화성을 갖고 있으며 보통포틀랜드 시멘트의 28일 강도가 24시간이면 발현되어 한때 one day cement라고 불리기도 할 정도의 조강성 시멘트로서 애용되기도 하였으나 현재는 주로 적절한 내화골재와 혼합하여 내화 castable을 만드는 등 내화 시멘트로서 쓰이고 있다. 더불어 산, 염류, 해수 등의 화학적 침식에 대한 저항성이 높은 특징을 갖는다.

단점으로는 발열량이 상당히 커서 물시멘트비를 작게 하여 충분히 양생하지 않으면 오랜 시간동안 확보되어야 할 강도가 상당히 저하되는 특징을 가진다. 또 다른 단점으로는 알칼리성이 낮기 때문에 철근 부식 등에 주의해야 한다. 시장에서는 높은 내약품성, 내화학적성 등의 특징을 가지고 있어서 고가에 거래되고 있다. 일반적인 사용 장소는 염해가 있는 항만, 방파제, 암모니아가스가 충만한 목장, 수분이 존재하고 미생물 서식이 왕성한 터널 등에서 많이 사용된다.

알루미나 시멘트의 수화 및 수화 생성물은 알루미나 시멘트를 구성하는 광물 중에서 CA와 C₁₂A는 수화가 빠르나 CA₂는 매우 느리다. 이들의 수화 기구와 수화 생성물은 본질적으로 CA와 유사하며, 수화 반응은 다음과 같다.



HAC의 주요 수화생성물의 온도에 따른 변화를 그림 2.2와 같이 나타내었다. 초기 수화과정에서 저온이나 상온에서는 CAH₁₀과 C₂AH₈ 같은 불안정한 상이 생성되어 주로 고온에서 생성되는 C₃AH₆상으로 더디게 변환된다. 이때, 온도의 영향이 매우 중요한 역할을 하게 되는데, 5°C에서 변환과정은 수년이 걸리는 과정이 50°C이상에서는 빠르게 변화된다. 이때 변환과정을 상전이라고 한다.

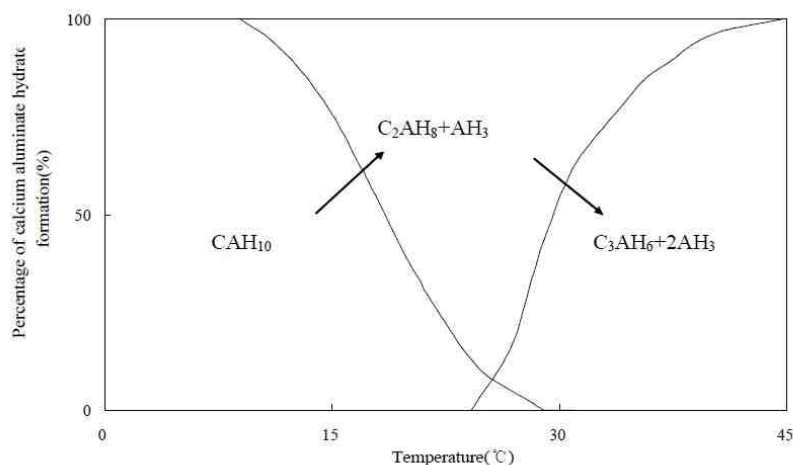


그림 2.6 온도에 따른 HAC의 수화 생성물

HAC는 매우 빠르게 강도 증진을 시키는 주요한 성질을 가지고 있다. 특히, 타설 24시간 내에 최종강도의 80%를 얻을 수 있는 성질을 가지고 있다. 높은 강도를 얻는 것은 빠른 수화에 의해 얻게 되는 것인데, 이것은 높은 수화열을 발생시킨다는 의미이기도 하다. HAC의 경우 수화열이 시간당 38J/g 발생시키는 반면에, 초속경 포틀랜드 시멘트는 시간당 15J/g으로 HAC의 절반 정도의 수화열을 발생시킨다. 그러나 총 수화열은 두 종류의 시멘트가 많은 차이를 가지지는 않는다. 이것은 응결속도와 시멘트가 굳는 속도는 관계가 없다는 것을 의미한다. 실제로 HAC의 경우 초기 응결은 OPC와 별반 차이가 나지 않지만, 최종 응결은 2~3시간 정도 빠르게 나타난다. HAC의 화합물중 $C_{12}A_7$ 은 매우 빠른 응결속도를 가지지만, CA는 상당히 느린 응결속도를 가진다. 다시 말해서, 시멘트에서 C:A의 비가 높을수록 응결속도는 빠르게 된다. 그림 2.3 HAC와 OPC를 혼용하였을 경우, 초급결반응 (Flash set)이 발생하게 된다. OPC양을 적게 사용하였을 때에는 HAC의 CA와 OPC의 석회에 의해서 생성되는 수화물인 C_4A 에 의해 응결이 빠르게 일어나게 되고, HAC의 양이 적을 경우에는 OPC의 석고가 수화된 CA와 반응하여 응결이 빠르게 일어난다(Robson, 1952).

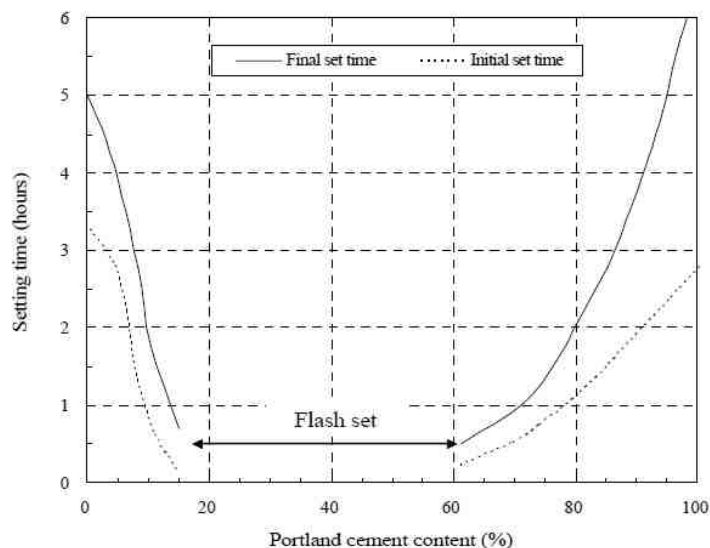


그림 2.7 HAC와 OPC를 혼용하였을 때 응결시간(Neville, 1997)

강도 증진 측면에 있어서 HAC는 물/시멘트 비와 온도의 영향에 따라 달라진다. 그림 2.4에서 보면, OPC의 강도 곡선과는 다른 형태의 모습을 나타내고 있다. 물/시멘트 비가 증가할수록 강도가 감소하는 것은 공극의 증가로 인한 것이고, 온도의 영향은 상전이에 의해 콘크리트의 밀도가 높아지게 되고, 공극도 증가하게 되어 강도저하 현상이 나타나는 특성을 보인다.

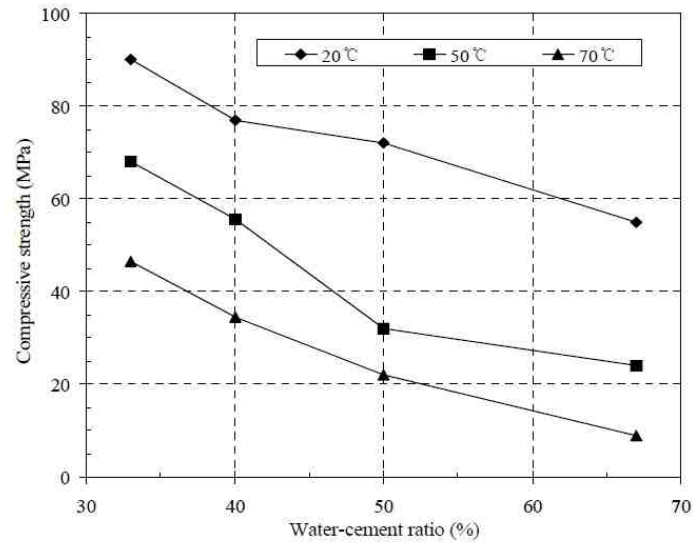


그림 2.8 물/시멘트 비에 따른 양생온도에서의 강도변화

(2) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 부재

CAC는 일반 OPC가 수화하면서 발생하는 Portlandite($\text{Ca}(\text{OH})_2$)를 생성하지 않기 때문에 앞서 기술한 황산염에 의한 열화 메카니즘에서와 같이 이수석고($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)를 발생시키지 않으므로 팽창 및 침식이 발생되지 않는다.

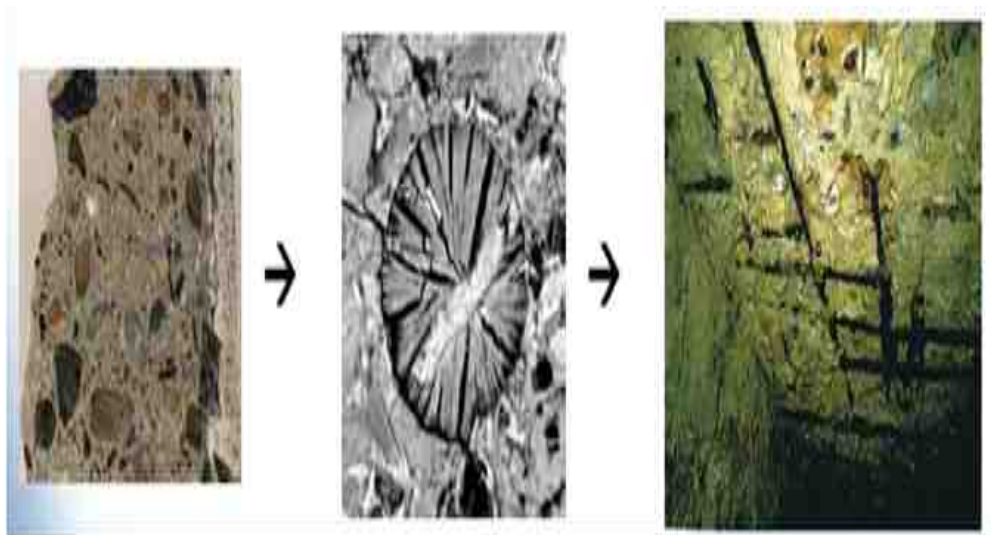


그림 2.9 황화수소에 의한 콘크리트 침식과정

(3) 박테리아 생성 억제

생화학연구결과에 의하면 알루미늄 이온(Al^{3+} ion)은 박테리아의 생성을 억제하는 물질로 알려져 있으므로 앞선 열화요인의 발생과정에서 박테리아에 의해 황화수소가 다량 발생됨에 박테리아의 생성을 억제시켜 줄 수 있다면 이 또한 열화요인의 감소를 의미한다 할 수 있다.

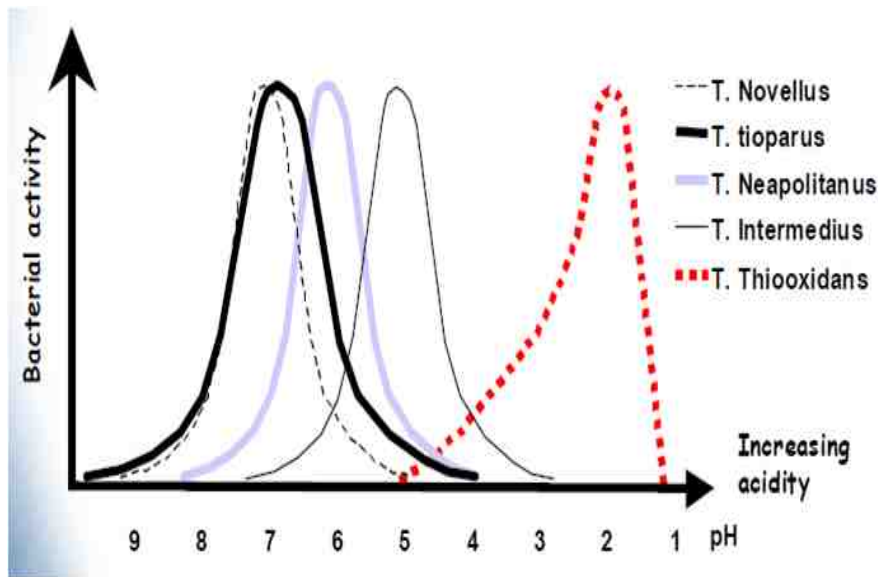


그림 2.10 pH에 따른 박테리아의 활동

pH 4이하의 강산에서는 알루미나 겔(Alumina gel)이 수소이온과 반응하여 알루미나 이온으로 해리되기 때문에 OPC의 경우 콘크리트 1리터당 5g 정도의 Al^{3+} 이온대비 CAC의 경우는 이보다 20배가 많은 200g의 알루미나 이온을 생성시킨다.



(4) 중화성능 우수

알루미나 시멘트는 알칼리도가 일반 OPC 대비 10배 이상 높고 아울러 미국의 연구보고서(US Concrete pipe Hand book)에 의하면 알칼리도는 중화능력지수(Nc, Neutralization Capacity)와 비례하고 수용성의 알칼리성분이 산을 중화시키는 능력이 있으므로 알루미나 시멘트는 자체 내화학 저항성을 확보하고 있을 뿐만 아니라 수용액내의 산의 농도를 중화시킬 수 있는 능력을 가지고 있다.

$$A = \frac{N_c}{N_{c_CaCO_3}} \quad (2.13)$$

여기서, A: Alkalinity, Nc: Neutralization Capacity

(5) 산에 대한 방어층 형성

알루미나 시멘트는 OPC와는 전혀 다른 광물특성을 가지고 있으며 수화생성물도 전혀 다르게 나타난다. OPC가 황산염에 의해 침식을 받을 경우 다공질이며 구조체가 약한 이수석고형태로 상전이 되고 이로 인하여 팽창일 발생되지만 알루미나 시멘트 기반의 보수재의 경우 아래의 사진에서와 같이 알루미나 겔(Alumina gel)이라는 밀실하고 건전한 $Al(OH)_3$ 가 일종의 열화에 대한 방어막을 형성시켜 외부의 부터의 공격에 시멘트 구조체를 보호하게 된다.

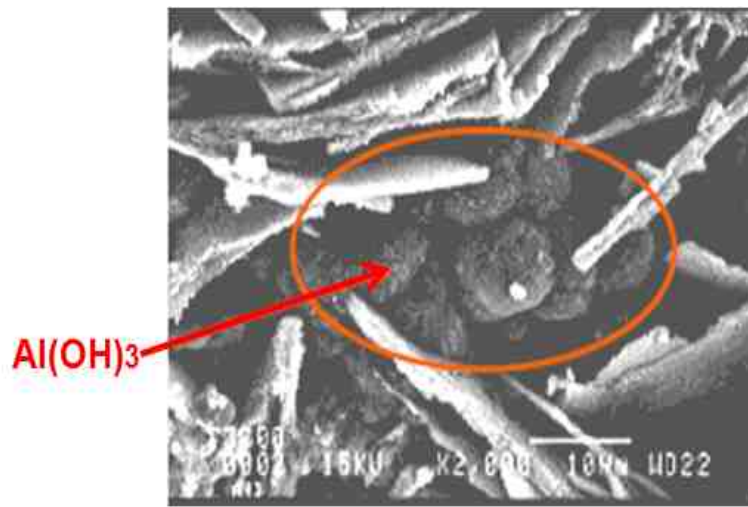


그림 2.11 알루미나 겔(Alumina gel)

이로 인하여 그림 에서와 같이 pH가 4~10인 영역에서는 알루미나겔이 보호층을 형성하여 열화 요인의 공격에 대해 저항하게 된다. 아울러 pH 4이하의 경우에는 알루미나겔이 수소이온과 반응을 함으로써 강산을 중화하는 작용도 이루어지므로 알루미나 시멘트는 pH의 변화에 따라 능동적으로 열화요인에 대해 대응할 수 있다.

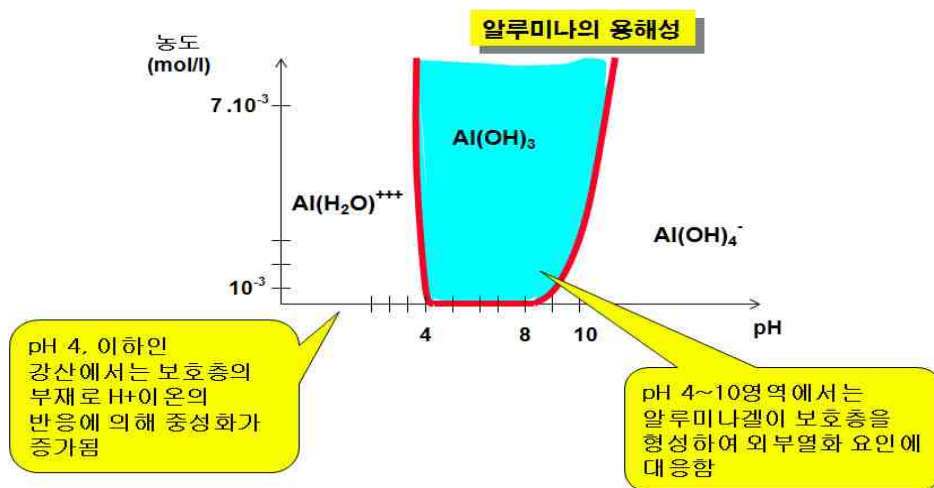


그림 2.12 pH에 따른 알루미나 수화물의 역할

제3장. 연구 수행 내용 및 성과

3.1 하수구조물에 대한 현장조사

3.1.1 하수암거 구조물의 현장 조건

하수암거 구조물의 환경 조건은 기존의 연구결과를 고찰해 볼 때 pH는 약 4.5~5.1인데 비하여 대기 중의 가스액성은 6.4로 측정되어 대기보다는 산성 환경에 가까운 것을 알 수 있었으며, 콘크리트의 중성화에 가장 큰 영향을 미치는 요인인 CO₂가스의 경우 대기 중의 평균농도 320~350ppm의 약 2.2~2.5배 정도 높은 값을 나타내고 있다.

또한, 일반적으로 대기 중에서는 황화수소(H₂S)가스가 거의 검출되지 않으나, 하수박스 내에서는 2.59ppm 정도로 검출되고 있었다. 또한, 하수암거 내부 하천수의 수질검사 결과에 의하면 pH는 6.5 정도로서 약산성으로 나타났으며, 황산이온은 평균 90ppm, 염소이온 농도는 평균 86ppm 범위로 측정되었다.

기존의 연구결과를 고찰해 볼 때 하수암거 구조물의 경우 황산염 및 황화가스(H₂S)에 의한 침식이 주요 성능저하 요인임을 예측할 수 있으며, 이를 규명하기 위해 실태조사를 통한 외관상태 및 기기분석을 수행하였다.

3.1.2 콘크리트 구조물의 외관

그림 3.1은 하수암거 콘크리트 구조물의 외관상태를 나타낸 것이다. 하수암거 구조물의 외관상태 평가 결과, 벽체 하부 및 바닥슬래브에서는 화학적 침식을 받아 표면이 연화되어 유수에 의해 침식된 부분이 탈락되면서 골재가 노출되는 현상을 나타내었으며, 상부슬래브에서는 화학적 침식과 동시에 피복두께 부족으로 인해 철근부식이 빠르게 진행되면서 콘크리트가 탈락되어 철근이 노출되는 현상도 나타났다.



벽체주변의 골재노출 및 철근부식



벽체 하단의 침식 및 철근부식



철근부식



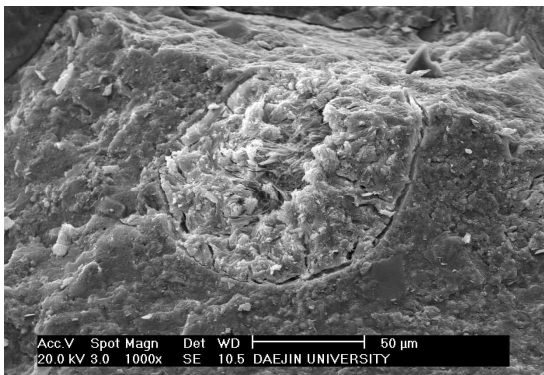
상부슬래브의 철근노출 및 피복탈락

그림 3.1 하수암거 구조물의 외관상태 조사

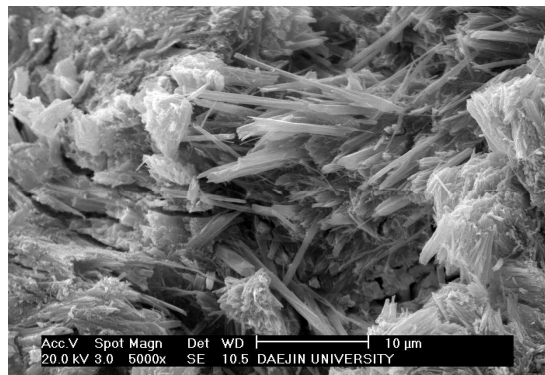
3.1.3 성능저하 원인분석

하수암거 구조물의 화학적 침식 정도를 분석하기 위하여 벽체 및 상부슬래브에서 채취한 콘크리트 시료를 SEM(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 미세구조를 조사하고 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer) 분석을 통해 주요 요인을 분석하였다.

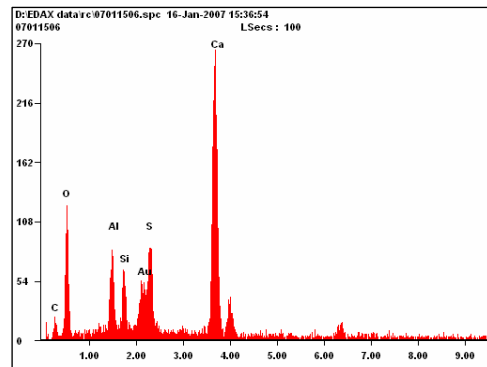
그림 3.2를 보면 시멘트 매트릭스 조직 일부분이 붕괴되면서 침상의 결정이 생성되었음을 알 수 있다. 이러한 침상 결정은 gypsum과 팽창성 ettringite일 것으로 판단된다. 이 부분에 대해 EDS 분석을 한 결과 calcium, sulfur, aluminate, oxide가 존재하고 있는 것으로 나타났다. 이는 콘크리트 구조물이 황산염에 노출되어 콘크리트 내의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 반응하여 생성된 침상의 gypsum이며 이러한 gypsum은 다시 시멘트 성분 중 aluminate와 반응하게 되어 팽창성 ettringite가 생성된 것이다. 이러한 황산염의 침식작용으로 인하여 생성된 gypsum 및 ettringite는 콘크리트 조직에 대한 연화 및 팽창작용을 일으켜 콘크리트의 성능저하를 초래하게 된다.



SEM 분석(×1000)



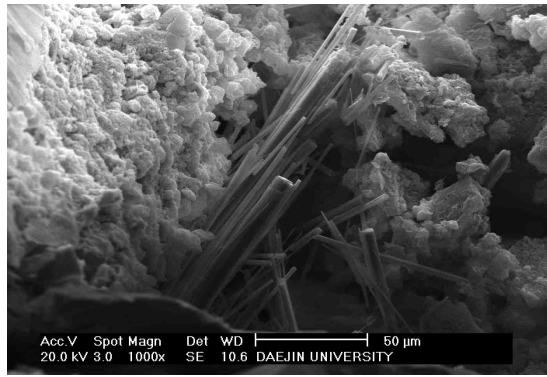
SEM 분석(×5000)



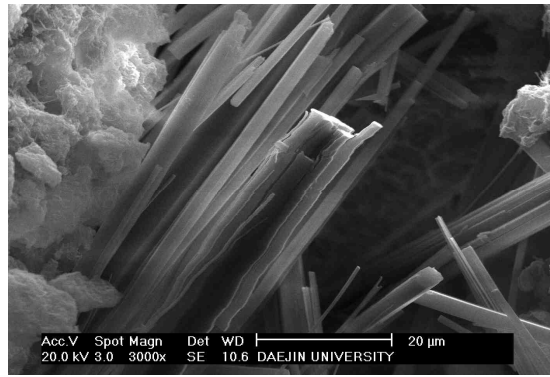
EDS 분석

그림 3.2 하수암거 구조물 벽체부 분석(1)

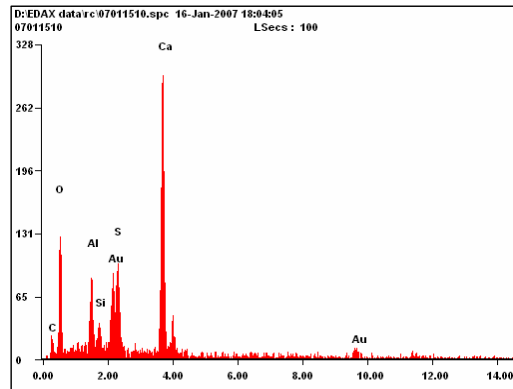
그림 3.3에서는 시멘트 매트릭스 사이로 기둥상의 결정과 소량의 침상결정이 존재하고 있는 것을 알 수 있다. EDS 결과에서 다량의 calcium, sulfur, silicon 및 oxide가 구성되어 있어 gypsum 및 C-S-H와 반응하여 콘크리트의 성능저하를 유발하는 thaumasite가 생성되었을 것으로 판단된다. 이러한 thaumasite도 황산염의 침식작용에 의한 것으로 시멘트 수화물인 C-S-H를 직접적으로 침식하여 콘크리트의 내구성에 나쁜 영향을 미친다.



SEM 분석(×1000)



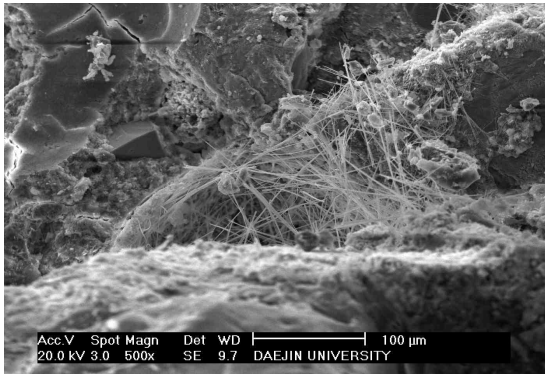
SEM 분석(×3000)



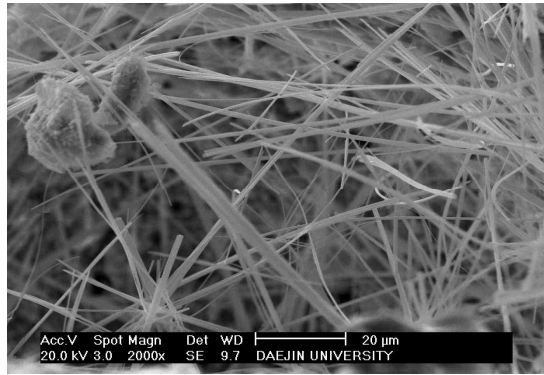
EDS 분석

그림 3.3 하수암거 구조물 벽체부 분석(2)

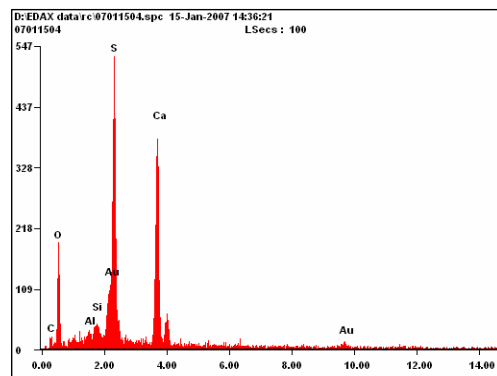
또한 그림 3.4에서는 골재와 시멘트 매트릭스 사이에서 침상의 ettringite가 형성되어 표면부의 열화가 일어났음을 관찰할 수 있다. 이러한 원인은 많은 유해 이온을 함유한 오·폐수에 용해되어 있던 SO_4^{2-} 이온이 콘크리트 내부로 침투하여 팽창성 ettringite가 다량으로 생성되었으며, 이렇게 생성된 ettringite에 의하여 열화가 발생하였다고 판단된다. EDS분석에서도 나타나듯이 sulfur가 많은 양을 구성하고 있어 SO_4^{2-} 이온에 의한 팽창성 ettringite의 생성을 재확인 할 수 있다. 하수암거 구조물의 벽체부 콘크리트에 대한 SEM 및 EDS분석 결과에서 보듯 하수암거 구조물은 황산염에 의한 침식에 크게 노출되어 있다고 판단할 수 있다.



SEM 분석(×500)



SEM 분석(×2000)



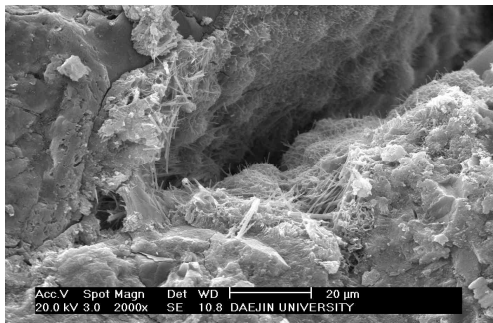
EDS 분석

그림 3.4 하수암거 구조물 벽체부 분석(3)

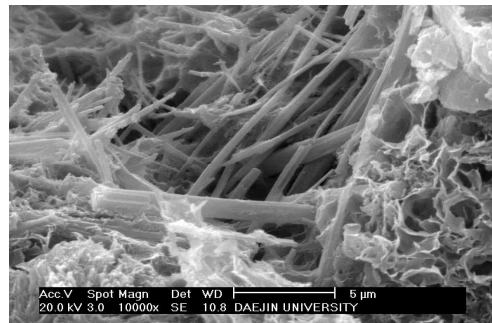
하수암거 구조물의 상부슬래브 표면부 또한 오·폐수에 의한 황산염 이온의 침투로 생성될 수 있는 침상형의 thaumasite 및 팽창성 ettringite를 확인할 수 있었다.

그림 3.5 및 3.6에서 보면 시멘트 매트릭스 조직이 많이 침식되어 있음을 알 수 있다. 침식된 부 위에는 침상형의 결정이 존재하고 있는데 이러한 침상형 반응물질이 생성된 것은 황산염 침식이 주요한 요인일 것으로 판단된다.

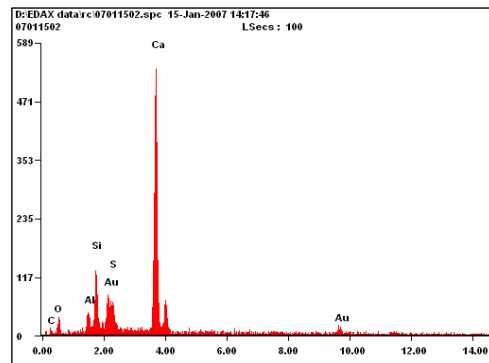
EDS 결과에서도 다량의 calcium, sulfur, silicon 성분이 구성되어 있어 주요 반응생성물질은 thaumasite로 판단되며, SEM 사진과 비교해 볼 때 황산염에 의해 생성된 시멘트 수화물인 C-S-H가 침식되면서 그 공간에 침상형 thaumasite가 그물형태로 존재하여 콘크리트의 다공화를 가져온 것으로 추측된다.



SEM 분석(×2000)

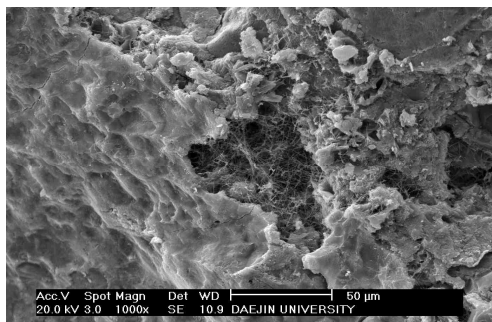


SEM 분석(×10000)

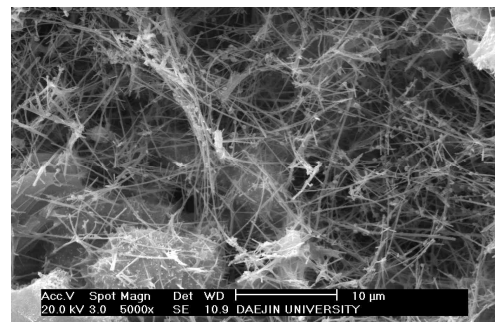


EDX 분석

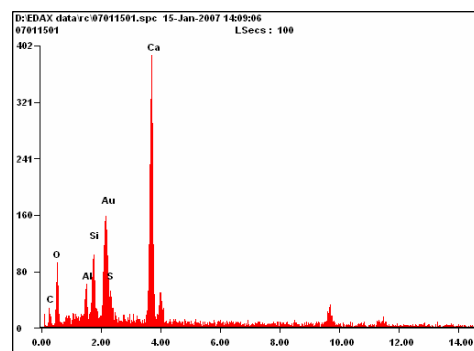
그림 3.5 하수암거 구조물 슬래브 분석(1)



SEM 분석(×1000)

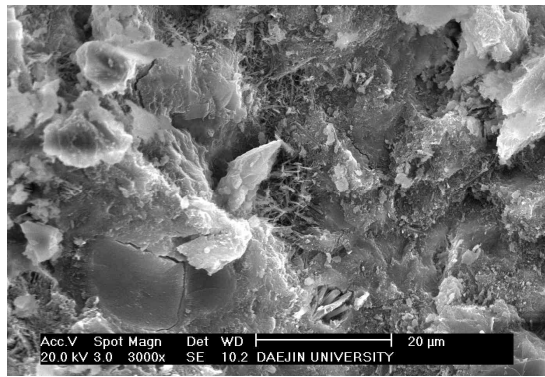


SEM 분석(×5000)

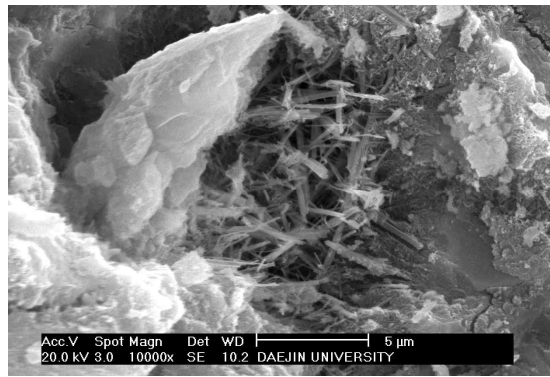


EDS 분석

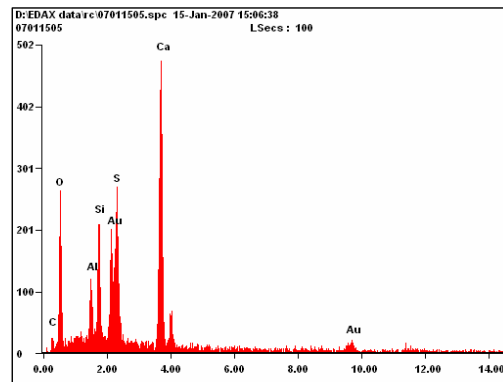
그림 3.6 하수암거 구조물 슬래브 분석(2)



SEM 분석(×3000)



SEM 분석(×10000)



EDS 분석

그림 3.7 하수암거 구조물 상부슬래브 분석(3)

그림 3.7에서는 그림 3.3의 벽체부 콘크리트와 비슷한 경우로 시멘트 매트릭스 내에서 SO_4^{2-} 이온의 침투로 인한 팽창성 ettringite가 생성되어 조직이 약화되기 시작함을 알 수 있다.

상기의 결과를 정리하면 하수암거 구조물의 경우 오·폐수에 의해 발생하는 황산염 및 황화가스가 콘크리트 내부로 침투하여 침상형 thaumasite 및 팽창성 ettringite를 생성하게 되며 이로 인해 콘크리트의 연화현상과 피복의 균열발생 및 탈락을 야기시키고 있어, 황산염침식 및 생화학적 침식이 하수암거 구조물의 성능저하를 일으키는 주요 요인이라 판단된다.

3.2 보수재의 성능평가를 위한 실내실험

3.2.1 사용재료

(1) 결합재

본 연구에서는 국내에서 생산되는 보통포틀랜드시멘트(OPC) 및 알루미나 시멘트(HAC)를 결합재로 사용하였으며, 화학성분 및 물리적 성질을 다음 표 3.1 및 3.2와 같다. 한편, 광물질혼화재로써 국내산 플라이애쉬(FA) 및 고로슬래그미분말(SG)를 결합재로 사용하였다.

표 3.1 OPC의 화학성분 및 물리적 성질

SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	L.O.I (%)	SSA (cm ² /g)	Density (g/cm ³)
21.7	5.7	3.2	63.1	2.8	2.2	1.3	3280	3.15

표 3.2 HAC의 화학성분

	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ +FeO (%)	MgO (%)	TiO ₂ (%)
일반범위	37.5-41.5	36.5-39.5	2.5-5.0	14.0-18.0	-	-
한계범위	>37.0	<41.0	<6.0	<18.5	<1.5	<4.0

(2) 골재

모르타르 제조용 잔골재는 6호 규사(SiO₂ : 95%, 밀도: 2.62 g/cm³)를 사용하였으며, 배합수는 일반 수돗물을 사용하였다. 잔골재의 물리적 성질은 다음 표 3.3과 같다.

표 3.3 잔골재의 물리적 성질

비 중	크 기, mm	흡수율, %	유기불순물
2.62	≤0.67	0.91	없음

3.2.2 배합 및 실험조건

(1) 배합

① HAC 혼합비율에 따른 물성평가 배합

HAC의 함량별 물성변화를 확인하기 위해 동일한 배합에서 OPC를 HAC로 4%, 8%, 12% 16% 및 20%로 치환하여 기초적인 물성을 확인하기 위한 실험을 진행하였으며 실험항목은 플로우, 응결, 압축강도, 휨강도, 부착강도, 길이변화율 및 비중을 측정하였다.

HAC의 함량에 따른 보수재의 물성을 변화를 확인하기 위하여 여타의 배합은 고정시키고 OPC의 양을 HAC로 치환시켜 물성의 특성을 검토하였다. 플로우 실험은 타격형 실험을 실시하였으며, 비중실험은 powder 및 slurry의 비중을 각각 확인하였다. 또한 압축강도, 휨강도 및 부착강도의 경우 각각 7일, 14일 및 28일을 확인하였다. 배합은 표 3.4와 같다.

표 3.4 HAC 혼합비율에 따른 물성평가 배합

구 분	OPC	규사(%)			CAC	Silica fume
		#4	#5	#7		
C1	37	21	22.6	9.77	4	1
C2	33				8	
C3	29				12	
C4	25				16	
C5	21				20	

② 모르타르 배합

HAC 사용량 및 광물질혼화재 대체 모르타르의 역학적 특성 및 미세구조를 관찰하기 위하여 다음 표 3.5와 같이 모르타르 배합을 선정하여 실험을 실시하였다. 모르타르의 물-결합재비는 0.50이며, 결합재:잔골재의 비는 1:2로 하였다.

배합은 10리터 믹서에 먼저 OPC 혹은 HAC 및 잔골재를 넣어 30 - 40rpm의 속도로 2분간 건비빔을 실시한 후, 배합수를 넣어 다시 70 - 80 rpm의 속도로 3분간 믹싱하여 모르타르를 제조하였다. 이상과 같이 제조된 시멘트 제로 모르타르를 제조 1일 후 20℃ 수중에서 양생하였으며, 재령별 모르타르의 성능을 평가하였다.

표 3.5 모르타르의 배합

Mixtures	W (g)	OPC (g)	HAC (g)	FA (g)	SG (g)	Sand (g)
H00	160	1600	-	-	-	2400
H20	160	1280	320	-	-	2400
H40	160	960	640	-	-	2400
H60	160	640	960	-	-	2400
H80	160	320	1280	-	-	2400
H100	160	-	1600	-	-	2400
OFA	160	1280	-	320	-	2400
OSG	160	800	-	-	800	2400
HFA	160	-	1280	320	-	2400
HSG	160	-	800	-	800	2400

(2) 침식 조건

① 산침식 노출조건

10종류 시멘트 모르타르를 제조한 후, 수중에 표준양생을 실시하였다. 양생 7일후, 각 모르타르는 5% 및 10% H_2SO_4 용액에 침지하여 재령별 모르타르의 성능을 고찰하였다. 또, 일부 모르타르는 수중에 지속적으로 양생하여, 시험용액에 침지한 모르타르와 성능을 비교, 고찰하였다.

3.2.3 실험방법

(1) 플로우 (flow test)

KS L 5105에 준하여 시멘트 모르타르의 플로우 값을 측정하였다.



그림 3.8 플로우 실험

(2) 압축강도 (compressive strength)

수중에 양생한 50 mm 큐브 모르타르 공시체의 재령별 압축강도를 KS L 5105에 의하여 측정하였다.



그림 3.9 압축강도 실험

(3) 부착강도 (bond strength)

압축강도가 약 50MPa인 콘크리트로 600×600×100mm인 바탕콘크리트 시험체를 제작한 후 보수용 모르타르를 5mm 두께로 도포하여 재령 28일에 40×40mm 크기의 어테치먼트(attachment)를 각각 3개 부착하여 이들 평균값을 접착강도로 하였으며, 그림 3.10에 시험개요를 나타내었다.

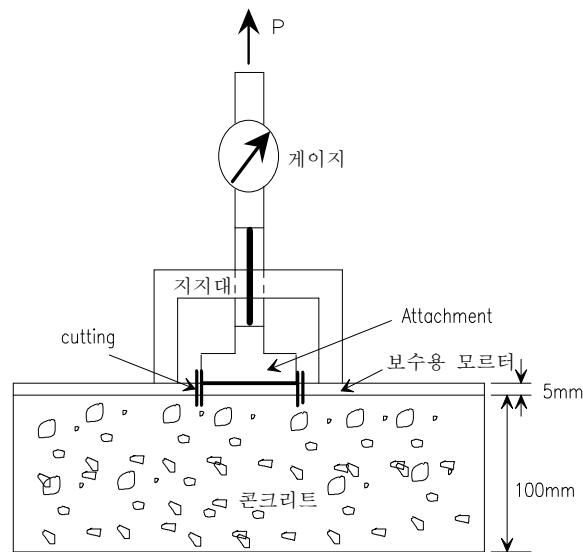


그림 3.10 부착강도 시험

(4) 밀도(density)

본 연구에서 밀도 실험은 ASTM C 642(Density, Absorption, and Voids in Hardened Concrete)에 준하여 실시하였다.

(5) FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy)

시멘트 모르타르의 조직구조를 관찰하기 위하여 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM)을 사용하였다. SEM 분석을 위하여 SEM holder에 알맞은 크기로 시료를 파단시켰으며, 파단 후 시료를 silver paste를 이용하여 holder에 부착시킨 후 다시 건조시켰다. 이 때, 건조는 silver paste의 건조를 목적으로 하였다. 마지막으로 Pt를 이용하여 시료를 coating 한 후 FE-SEM(S-4800 + EDS, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 분석조건은 수화물의 이미지 관찰시 가속전압 10kV, WD(Working Distance) 8mm에서 관찰하였으며, 성분분석 (EDS) 관찰시 가속전압 15kV, WD 15mm에서 수행하였다. 그림 3.11은 전계방사형 주사현미경을 나타낸 것이다.



그림 3.11 전계방사형 주사전자현미경 (FE-SEM)

(6) 모르타르의 내화학적성

수중 및 황산용액에 침지한 모르타르 공시체의 성능저하 상태를 육안으로 평가하기 위하여 외관 변화를 조사하였다. Al-Amoudi et al.(1994) 등의 연구에서 제시한 총 6등급으로 분류된 화학적 침식에 의한 외관등급기준 및 손상상태를 그림 3.12에 나타내었다. 이 그림에 의하여 산침식을 받은 모르타르 공시체의 외관상태 및 성능저하 정도를 평가하였다.

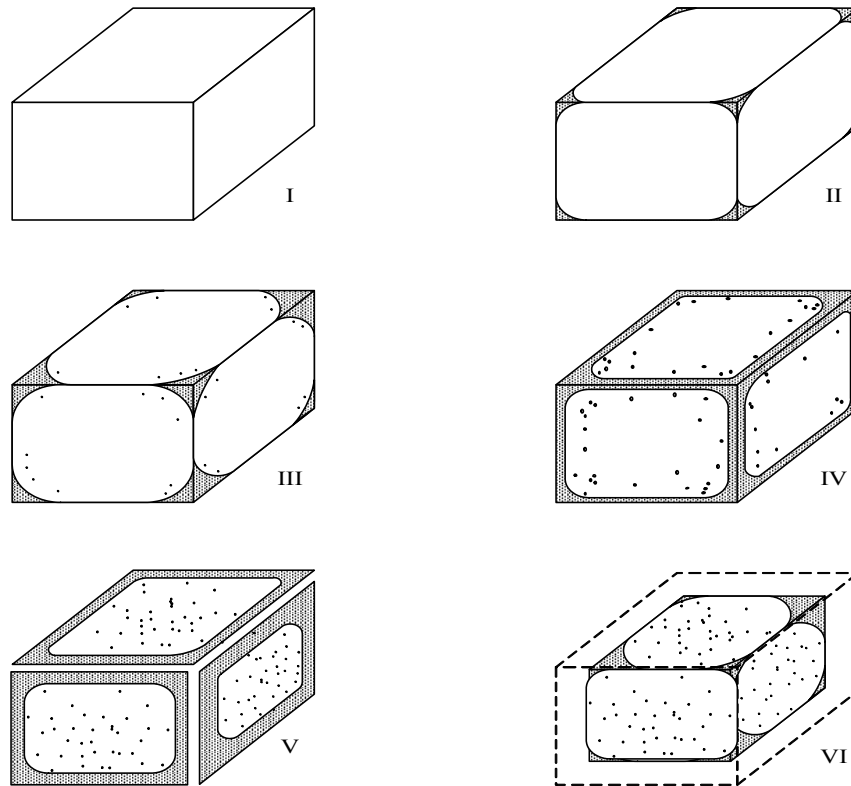


그림 3.12 산침식을 받은 모르타르의 외관등급

3.2. 알루미나 시멘트계 보수재의 성능평가

3.2.1 알루미나 시멘트 함유량에 대한 물성 평가

5종류의 배합을 검토하여 HAC의 혼합 비율에 따른 물성 평가를 실시하였으며, 그 결과를 표 3.6와 같이 정리하였다. 표에서 보는 것과 같이 HAC의 함유량에 따라 많은 물성의 변화가 측정되었다. 유동성의 경우 함유량이 16%를 넘어가면 유동성 개선 효과가 없는 것을 확인하였다.

유동성의 저하는 응결시간 측정에서도 이상응결로 응결이 빨리 나타나는 것을 확인하였다. 강도 특성 측정한 결과 대부분이 OPC가 더 좋은 결과를 나타내었지만 8%의 함유의 경우는 부착강도에서 OPC와 유사한 결과를 나타내는 것을 확인하였다.

하지만 HAC의 함유는 기초 물성의 영향보다 생화학적 침식에 대한 저항성 증진을 목적으로 하기 때문에 생화학적 침식에 대한 영향성 검토가 더 상세하게 분석되어야 할 것으로 판단된다.

표 3.6 HAC 혼합비율에 따른 물성평가 배합

	flow (mm)	응결시간(min)		비중		압축강도(N/mm ²)			휨강도(N/mm ²)			부착강도(N/mm ²)	
		초결	종결	powder	slurry	7일	14일	28일	7일	14일	28일	7일	14일
C1	174	4'05"	4'19"	1.50	1.90	17.30	26.42	20.04	4.28	6.67	5.13	0.83	1.04
C2	181	3'10"	3'36"	1.50	1.82	17.50	19.94	24.08	4.49	5.97	7.86	1.10	0.70
C3	194	-	-	1.53	1.82	15.32	19.41	18.76	4.84	5.62	7.44	X	0.57
C4	208.5	-	-	1.52	1.80	13.07	14.22	17.75	4.21	5.69	5.19	0.68	0.57
C5	164	2'25"	2'45"	1.66	1.92	20.88	22.58	-	4.49	5.48	-	0.48	0.53

3.2.2 알루미나 시멘트계 보수재의 역학적 성능

(1) 플로우

6종류 모르타르의 유동특성을 고찰하기 위하여 플로우 실험을 실시하였으며, 그 결과를 그림 3.13과 같이 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있듯이 H20, H60 및 H80 모르타르의 플로우 값이 H00 모르타르에 비하여 작게 나타난 반면, H100 모르타르의 플로우 값은 H00 모르타르보다 크게 나타남을 알 수 있다. 또, H40 모르타르는 가장 작은 플로우 값이 나타남으로써, 유동성이 매우 좋지 않은 결과를 나타내었다. 따라서, 알루미나 시멘트 사용량에 따른 모르타르의 유동성은 비례하지 않았으며, 유동성 측면에서 최적 알루미나 시멘트 사용량을 고려할 필요가 있다고 판단된다.

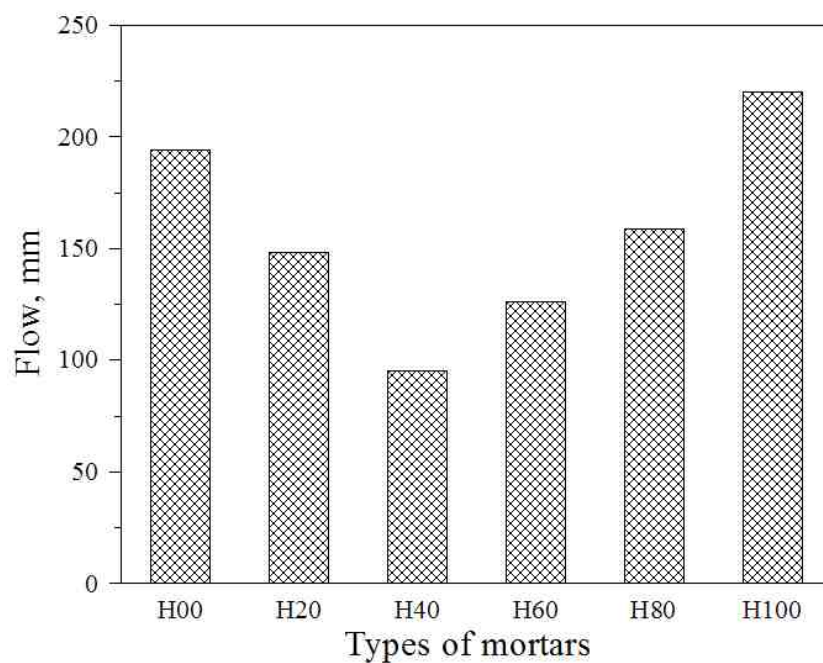


그림 3.13 알루미나 시멘트 모르타르의 플로우 값

(2) 압축강도

그림 3.14는 알루미나 시멘트 사용량별 모르타르 공시체의 압축강도 발현 특성을 나타낸 것이다. 재령 3일에서 H00 모르타르의 압축강도는 H20, H40 및 H60 모르타르의 압축강도와 유사하게 나타났으나, 7일 및 28일에서는 강도발현이 다소 크게 나타남을 알 수 있다. 그러나, 재령에 관계없이 고함량 알루미나 시멘트를 사용한 H80 및 H100 모르타르의 압축강도가 알루미나 시멘트를 사용하지 않은 H00 모르타르의 압축강도보다 우수한 강도발현 특성을 나타내었다. 재령 28일에서 H00, H20, H40, H60, H80 및 H100 모르타르의 압축강도는 각각 35.7, 25.7, 18.2, 15.3, 47.3 및 60.7 MPa로 나타났다.

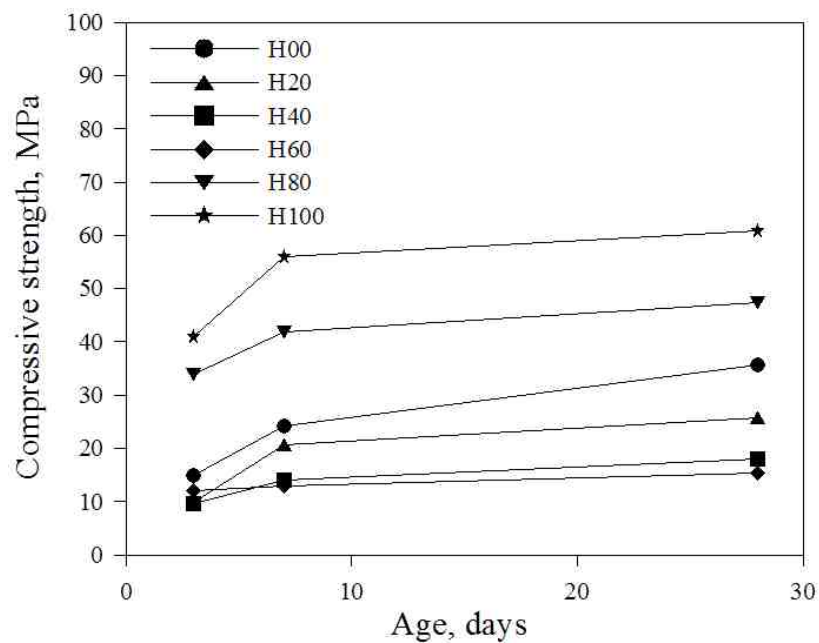


그림 3.14 알루미나 시멘트 모르타르의 압축강도

또, 그림 3.15는 재령 28일 모르타르의 압축강도에 대한 재령 3일 모르타르의 압축강도비를 나타낸 것으로써, 알루미나 시멘트 함유량이 높은 범위에서(60% 이상) 압축강도비가 크게 나타남을 확인할 수 있었다.

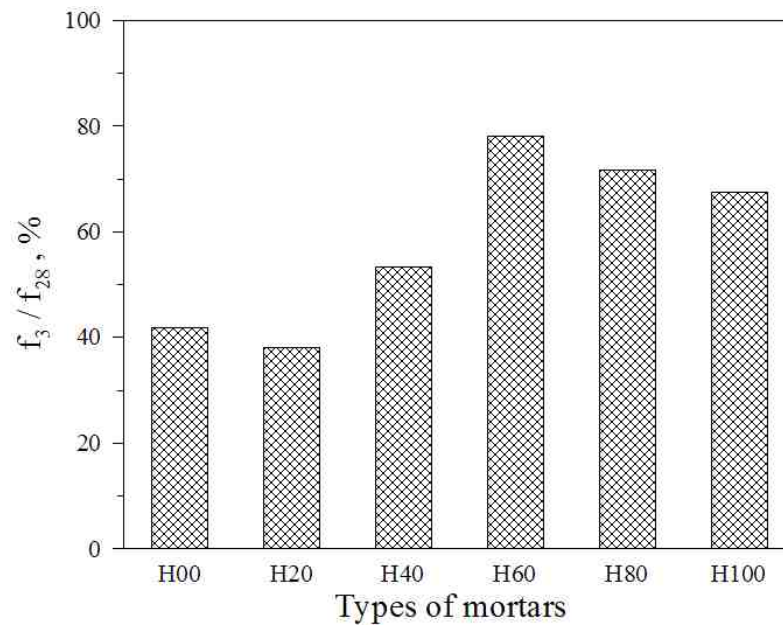


그림 3.15 모르타르의 28d 압축강도에 대한 3d 압축강도 비

(3) 부착강도

보수재료의 평가요소 중 사용재료의 부착강도는 매우 중요하다. 본 과업에서는 CAC를 사용한 모르타르의 부착강도를 알아보기 위하여 압축강도 50MPa, 부착강도 4.7 MPa인 바탕 콘크리트를 제작하여 표면의 습윤상태를 유지하여 모르타르를 약 50mm의 두께로 도포한 후, 각 재령별 모르타르의 부착특성을 평가하였다.

그림 3.16은 6종류 모르타르의 부착강도 특성을 도식화한 것이다. 이 그림에서 나타나듯이 재령 3일에서 H00 모르타르의 CAC함량이 적은 모르타르(H20, H40 및 H60)와 유사한 부착강도 값을 나타내었으나, CAC를 100% 사용한 H100 모르타르의 부착강도보다는 작은 값을 나타내었다. 그러나, 재령 7일 이후, H80 모르타르의 부착강도와는 유사한 경향을 나타냄을 알 수 있다. 한편, H100 모르타르는 재령 3, 7 및 28일에서 각각 1.9, 3.2 및 3.6 MPa의 부착강도 값을 나타냄으로써, 보수재의 우수한 부착특성을 확인 할 수 있다.

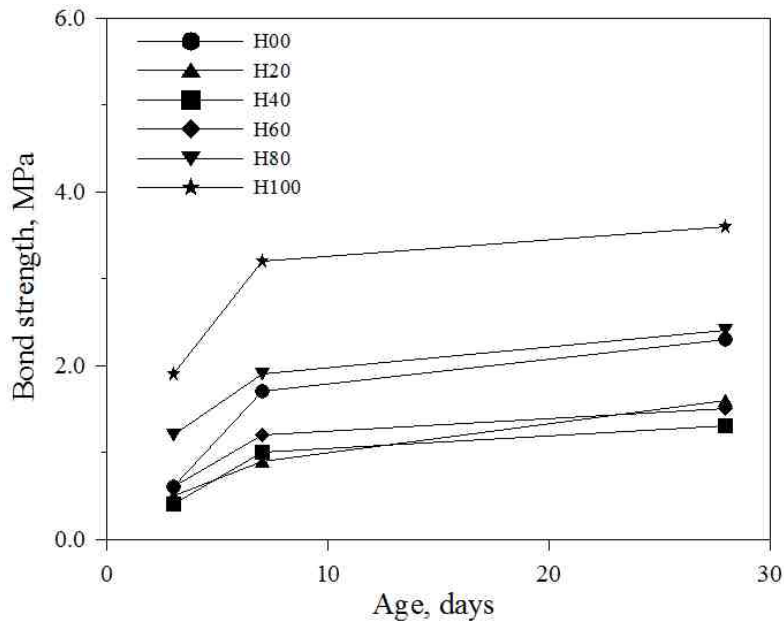


그림 3.16 모르타르의 부착강도

(4) 밀도

표 3.7은 HAC의 대체율에 따른 재령별 밀도를 측정한 것이다. HAC의 대체율이 증가할수록 각 재령별 밀도는 증가하는 경향을 나타냈다. 재령 28일의 밀도는 재령 7일에 비해 HAC의 대체율이 증가할수록 감소하는 경향을 보였으며 HAC의 대체율이 60%이상일 때 밀도가 비교적 크게 나타났다. 즉, HAC의 수화물이 생성되면서 급격히 경화하며 생성 수화물이 공극을 채우기 때문이라고 판단된다. 하지만, 장기재령으로 갈수록 HAC의 수화인자들은 모두 소진되고, 공극의 크기가 커짐으로써 재령 91d에서 밀도가 감소하는 것으로 판단된다.

표 3.7 HAC 대체율에 따른 밀도(g/cm³)

Symbol	Days		
	7	28	91
H00	2.313	2.307	2.208
H20	2.325	2.316	2.234
H40	2.474	2.465	2.303
H60	2.426	2.440	2.386
H80	2.479	2.522	2.354
H100	2.522	2.587	2.380

3.2.3 CAC 보수재의 성능에 대한 SCM의 영향

(1) 흡수율

그림 3.17은 OPC와 HAC에 SG 50%, FA 20%를 대체한 재령 28일의 흡수율을 나타낸 것이다. 혼화재료인 SG를 대체하였을 때 비교적 낮은 흡수율을 나타냈으며, FA 대체 시 SG와 비슷한 경향을 나타내거나 낮은 흡수율을 나타냈다. 특히, 알루미나 시멘트를 사용한 모르타르의 흡수율이 나머지 모르타르에 비하여 크게 나타남으로써, 초기흡수율에 의한 이온 및 수분의 침투는 오히려 HAC가 용이할 것으로 판단된다.

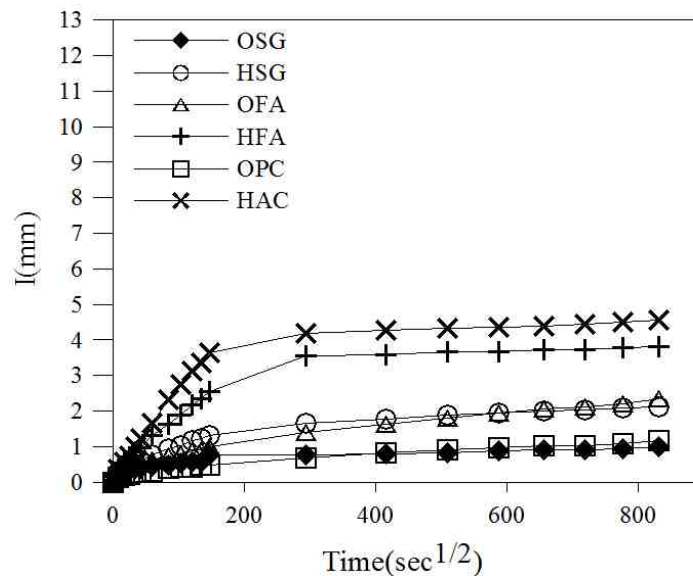


그림 3.17 SG와 FA의 대체율에 따른 흡수율(28d)

(2) 투수공극량

그림 3.18은 광물질혼화재 사용 모르타르의 투수공극량을 나타낸 것이다. 광물질혼화재를 대체 하였을 때 OPC 및 HAC에 비해 비교적 낮은 투수공극량을 나타내었다. 이러한 현상은 재령이 증가 할수록 수화반응 및 포졸란반응으로 인한 수화물질이 모르타르의 미세공극을 채우기 때문이라고 판단된다.

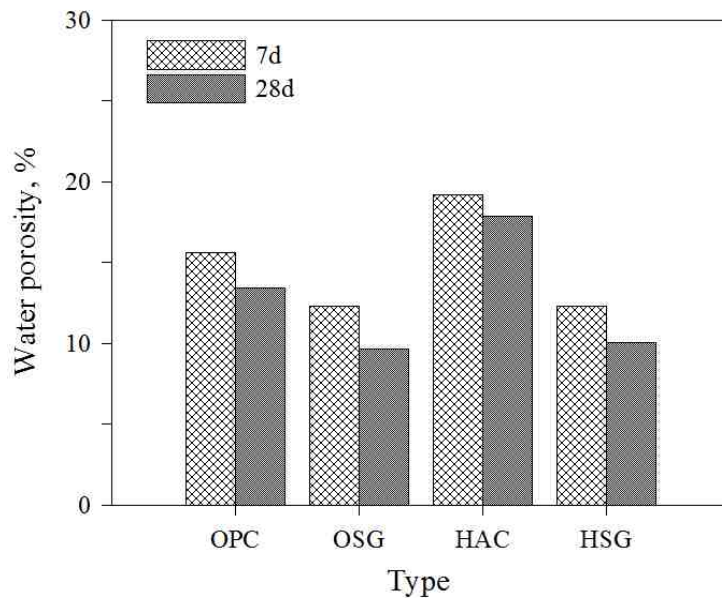


그림 3.18 광물질혼화재 대체에 따른 투수공극량

(3) 염소이온침투저항성

그림 3.19는 OPC 및 HAC 대체에 따른 모르타르의 염소이온 침투 저항성실험의 총통과전하량을 나타낸 것이다.

그림에서 보는 바와 같이 OPC에 비하여 SG를 대체한 OSG 모르타르의 총통과전하량이 상당한 수준으로 낮은 값을 나타내는 것을 알 수 있으며, HAC에 SG를 대체한 HSG 모르타의 총통과전하량은 HAC 모르타르와 유사한 수준의 매우 작은 총통과전하량 값을 나타내었다. 다시 말해서, SG는 OPC에 대체한 경우, 염소이온 침투저항성 향상에 상대적으로 영향을 크게 미치는 것으로 확인되었다.

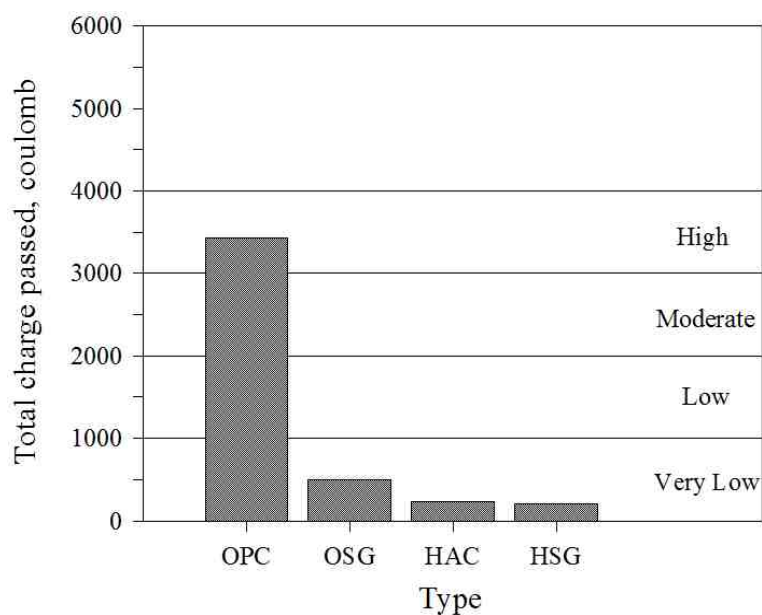


그림 3.19 광물질혼화재 대체에 따른 총통과전하량

그림 3.20은 SG 대체에 따른 모르타르의 염소이온 침투 저항성 실험의 침투깊이를 나타낸 것이다. OPC에 SG를 대체한 OSG 모르타르의 침투깊이는 OPC보다 낮게 나타났다. 이와는 반대로 HAC에 SG를 대체 하였을 때, OPC와는 상이한 결과를 나타내었다. HAC와 광물질혼화재의 대체에 따른 침투깊이의 증가를 규명하기 위한 연구가 더 필요하다고 판단된다.

한편, 그림 3.21은 광물질혼화재 대체에 따른 확산계수를 나타내는 그림이다. 염소이온의 침투 깊이와 유사한 경향을 나타내었다. HAC 대체율이 증가 할수록 확산계수의 선형적인 거동은 확인되지 않는다.

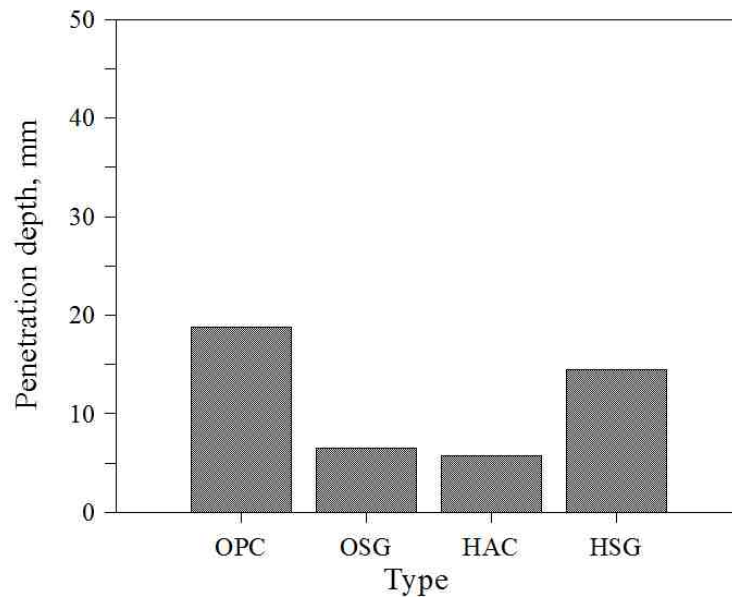


그림 3.20 광물질혼화재 대체에 따른 침투깊이

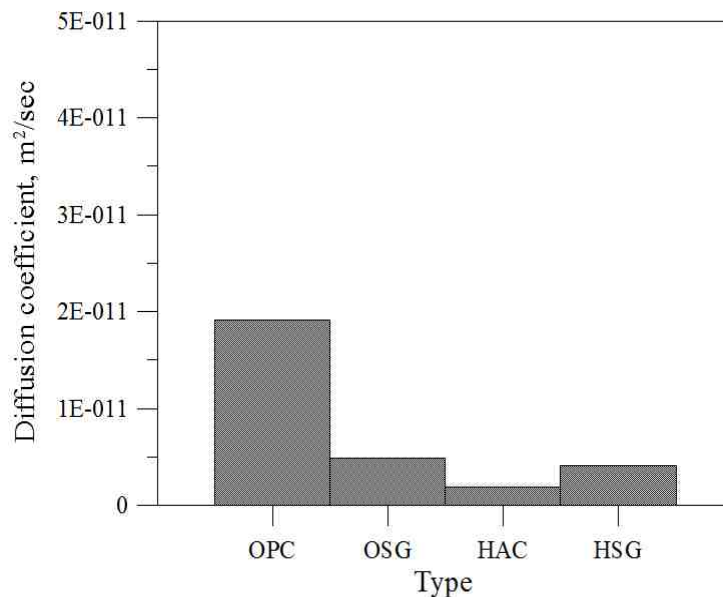


그림 3.21 광물질혼화재 대체에 따른 확산계수

3.2.4 알루미나 시멘트계 보수재의 미세조직구조

그림 3.22는 H00 모르타르의 미세구조를 나타낸 SEM 사진으로써, 보통포틀랜드시멘트의 수화시 생성되는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 및 C-S-H가 다량으로 생성됨을 확인할 수 있다. 특히, H00 모르타르는 잔골재와 수화생성물의 연결구조가 치밀하게 구성됨으로써, 상대적으로 밀실도가 높은 구조로 이루어져 있음을 확인할 수 있다.

그림 3.23은 알루미나 시멘트를 40% 사용한 H40 모르타르의 미세구조를 나타낸 SEM 사진으로써, 보통포틀랜드시멘트 및 알루미나시멘트의 수화반응에 의한 생성물이 공존함을 확인할 수 있다. 특히, 조직구조중 생성된 수화물질에 대한 EDS 분석결과(그림 3.23의 □부분)를 나타낸 것이 그림 3.24로써, 보통포틀랜드시멘트의 수화에 의한 Si 및 Ca 이온 뿐만 아니라, 알루미나 시멘트의 수화에 의한 Al 이온도 나타남을 알 수 있다.

한편, 알루미나 시멘트를 100% 사용한 H100 모르타르의 미세구조를 나타낸 SEM 사진이 그림 3.25로써, 각주상의 수화물질이 다량으로 생성됨을 확인할 수 있다. 이 물질에 대한 EDS 분석결과를 나타 낸 것이 그림 3.26으로써, 주성분이 Al 이온으로 구성된 수화물질임을 확인하였다.

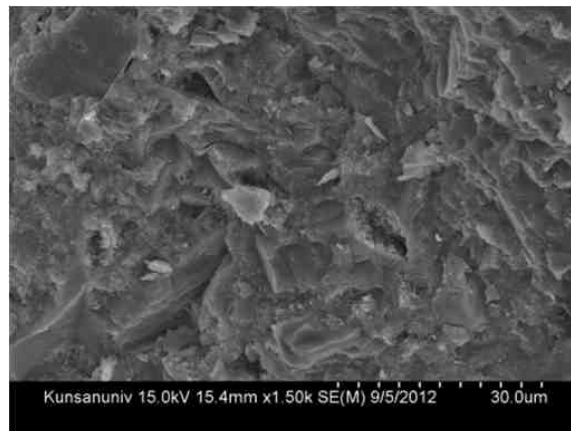


그림 3.22 H00 모르타르의 SEM 사진

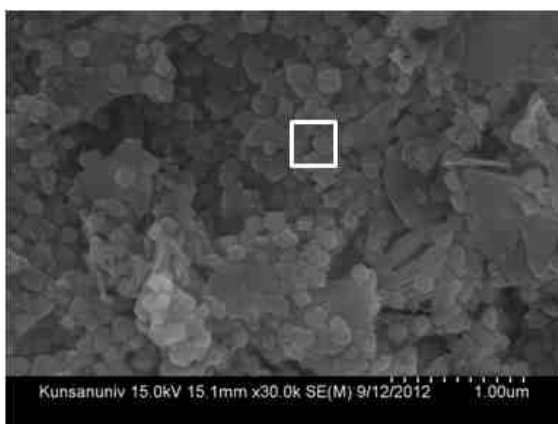


그림 3.23 H40 모르타르의 SEM 사진

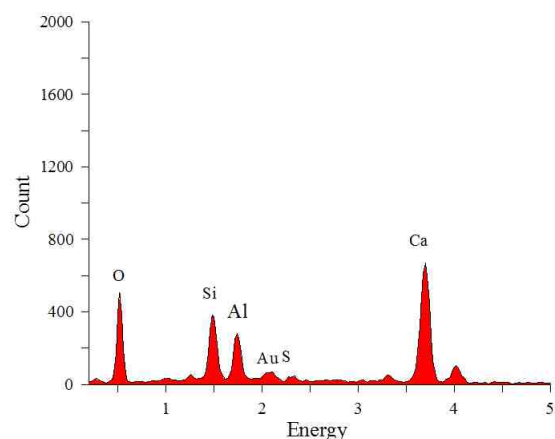


그림 3.24 □에 대한 EDS 분석 결과

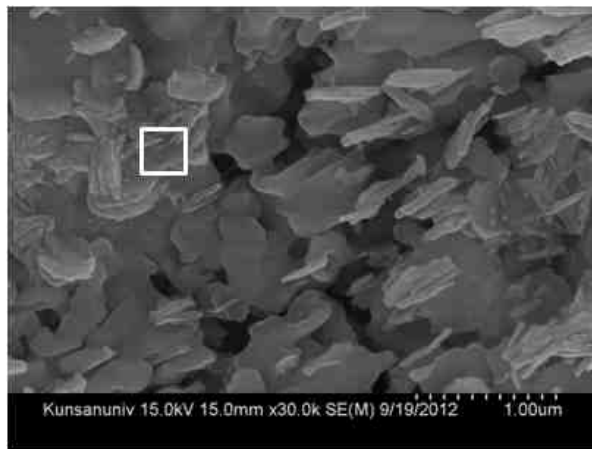


그림 3.25 H100 모르타르의 SEM 사진

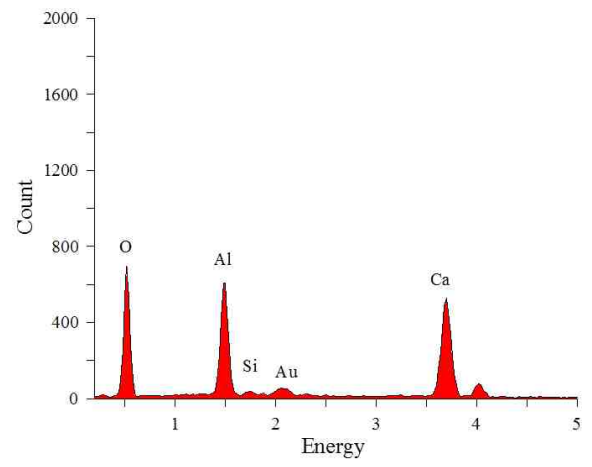


그림 3.26 □에 대한 EDS 분석 결과

3.3 알루미나 시멘트계 보수재의 내구성 평가

3.3.1 염소이온침투저항성

그림 3.27~3.28은 HAC 대체율 및 SG대체에 따른 모르타르의 염소이온 침투 저항성실험의 총통과전하량을 나타낸것이다.

OPC 모르타르와 HAC 모르타르의 총통과전하량은 HAC 대체율이 증가할수록 높은 값을 보였으며, HAC 대체율이 60% 이상부터 Low 영역의 낮은 총통과전하량을 나타내고 있다. O0H10 모르타르의 경우와 O10H0 모르타르의 경우 통과전하량의 차이가 약 10배 정도로 매우 크게 나타나는데, O0H10 모르타르는 상온에서 상전이에 의해 생성되는 수화생성물 C_3AH_6 이 충분히 생성되어 낮은 총통과전하량을 보인다고 판단된다.

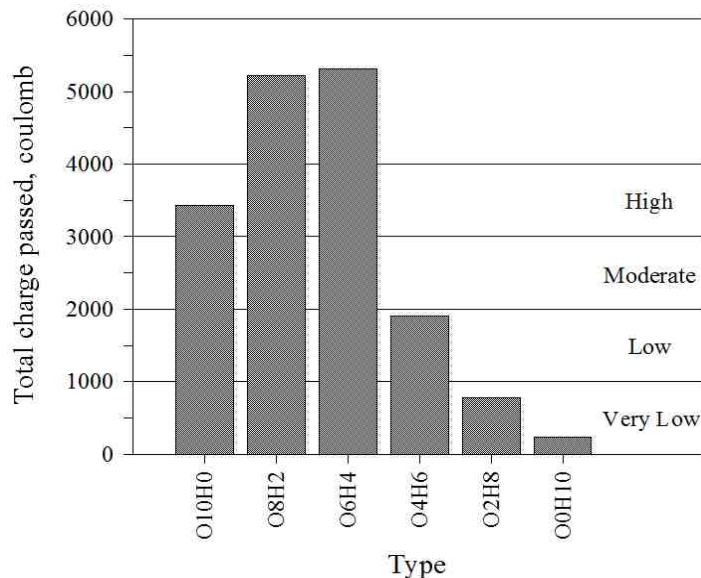


그림 3.27 HAC 대체율에 따른 총통과전하량

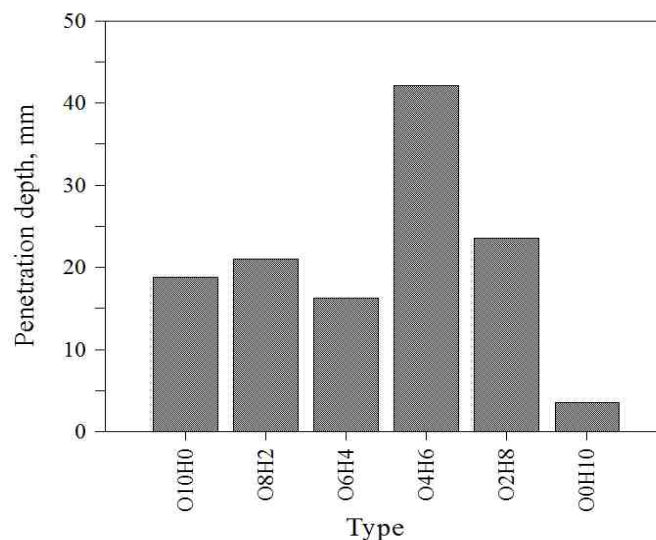


그림 3.28 HAC 대체율에 따른 침투깊이

3.3.2 내산성

(1) 압축강도

그림 3.29 ~ 3.30은 5% 및 10% H_2SO_4 침지 조건에서 HAC 대체율에 따른 압축강도 특성을 나타낸 것이다. 5% 및 10% H_2SO_4 침지 조건에서 압축 강도의 저하를 가져오는 비슷한 경향을 보이고 있다. 그러나, H_2SO_4 침지 조건으로 인해 공시체의 체적변화가 크게 발생하는 것을 확인하였다. 즉, 다시말해서, H_2SO_4 의 침식으로 인해 HAC의 대체율이 증가 할수록 강도의 확연한 차이를 보이지만 체적이 줄어들면서 강성이 커지기 때문에 재령이 증가할수록 압축강도 감소폭의 경향은 그다지 큰 차이는 없는 것으로 나타났다.

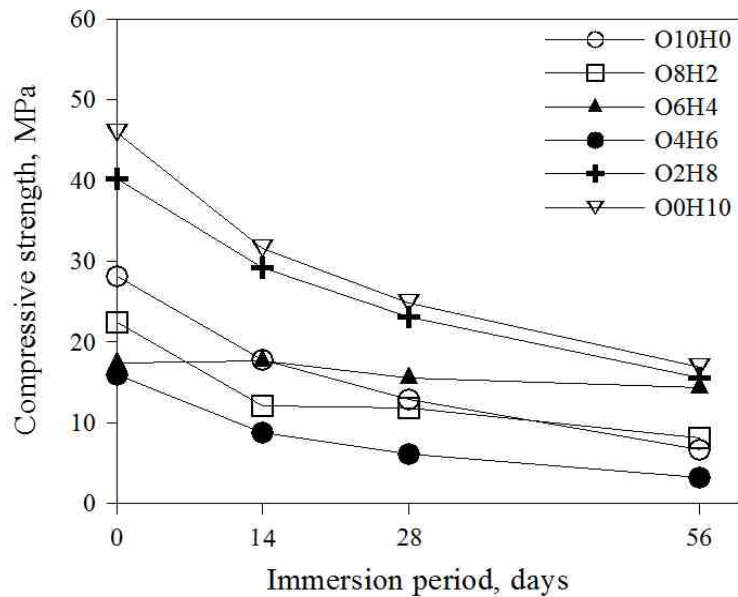


그림 3.29 5% H_2SO_4 침지한 HAC 대체율에 따른 압축강도

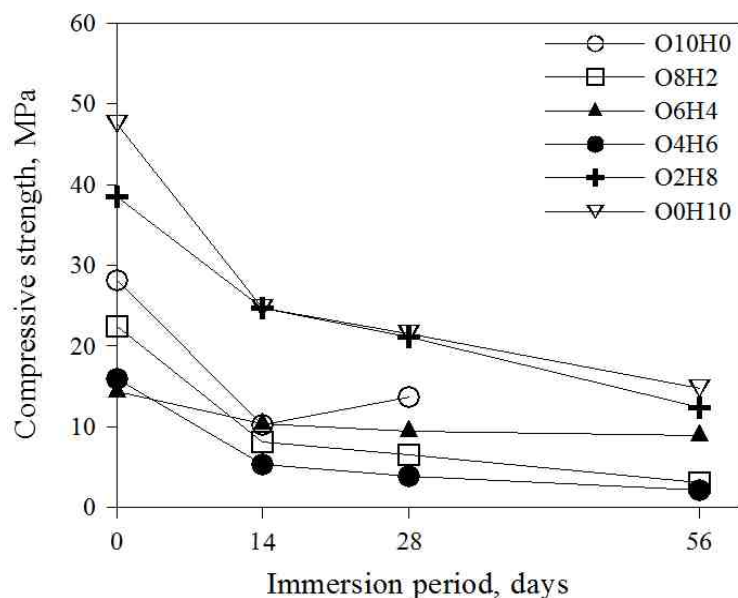


그림 3.30 10% H_2SO_4 침지한 HAC 대체율에 따른 압축강도

(2) 중량변화

그림 3.31 ~ 3.32는 5% 및 10%의 H_2SO_4 침지 조건에서 HAC 대체율에 따른 중량변화율을 나타낸 것이다. 침지 28d에서 O10H0, O8H2와 같이 HAC의 대체율이 20% 이하 일 때 H_2SO_4 침식으로 인한 중량변화율이 크게 나타났다. 또, 재령이 증가할수록 HAC 대체율에 따른 중량변화의 폭이 큰 것으로 나타났다.

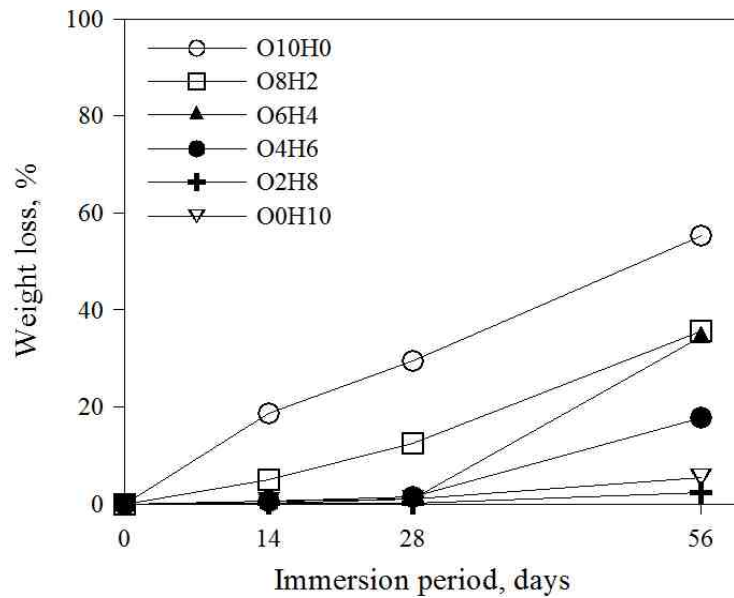


그림 3.31 5% H_2SO_4 침지한 HAC 대체율에 따른 중량변화

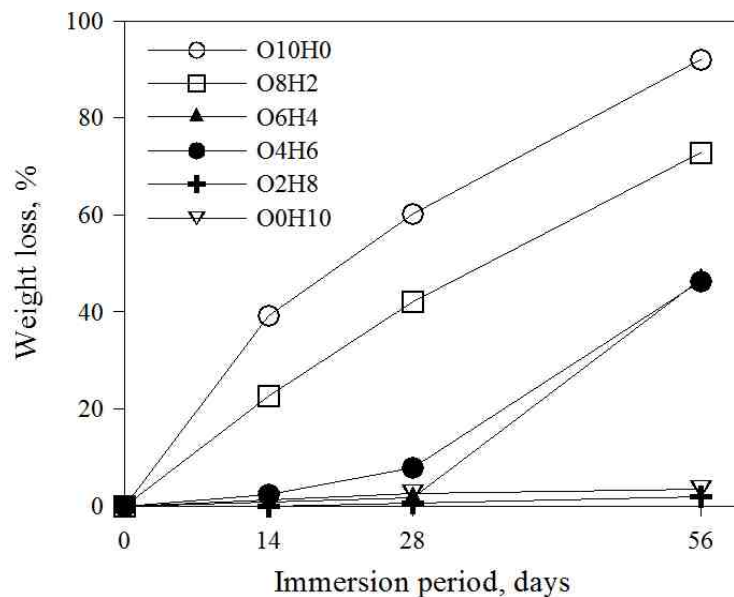


그림 3.32 10% H_2SO_4 침지한 HAC 대체율에 따른 중량변화

(3) 침식깊이

그림 3.33은 HAC 대체율에 따른 침식깊이 측정 방법으로 공시체의 H_2SO_4 침식을 받아 용해된 부분과 공시체 표면의 침식부분을 제외한 침식깊이를 재령 28d 및 56d에 측정하였으며, 이 결과를 정리하여 나타낸 것이 표 3.8이다.

재령별 5% 및 10% H_2SO_4 침식으로 인한 침식깊이는 황산농도에 따라 뚜렷한 차이를 나타내었으며, HAC의 대체율이 증가할수록 침식깊이가 낮게 측정되었다. 이것은 HAC의 H_2SO_4 에 대한 저항성이 상대적으로 크기 때문으로 판단된다.



그림 3.33 HAC 대체율에 따른 침식깊이 측정방법

표 3.8 HAC 대체율에 따른 침식깊이(mm)

Type	28d		56d	
	5% H_2SO_4	10% H_2SO_4	5% H_2SO_4	10% H_2SO_4
O10H0	6.0	16.0	11.0	21.0
O8H2	4.5	12.0	7.2	13.6
O6H4	3.0	7.0	4.0	11.0
O4H6	2.0	4.0	6.1	5.0
O2H8	1.0	1.6	7.3	8.4
O0H10	1.0	1.5	7.0	9.3

(4) 이온분포

그림 3.34 및 3.35는 H00 및 H100 모르타르의 깊이별 Al, Ca 및 S 이온분포를 도시한 것으로서, 수화물의 생성 및 화학반응도에 따라 이온분포가 다르게 나타남을 알 수 있다. 그림 3.34는 H00 모르타르의 깊이별 이온분포를 나타낸 것으로서, Al 이온의 경우, 깊이에 따른 이온량이 크게 다르지 않았으나, Ca 이온은 표면으로부터 깊이가 증가함에 따라 이온량이 감소함을 알 수 있다. 이는 공시체 표면부터 외부이온과 반응하여 Ca(OH)_2 수화물양이 감소한 탓으로 판단된다.

한편, 그림 3.35는 H100 모르타르의 깊이별 이온분포를 나타낸 것으로서, H00 모르타르의 이온분포 경향과는 다르게 깊이에 따른 경향이 대체적으로 일정하게 나타남을 알 수 있다.

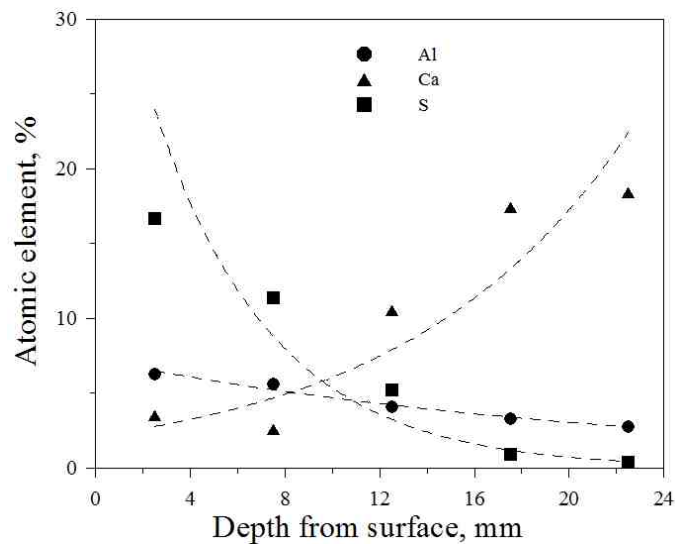


그림 3.34 H00 모르타르의 깊이별 이온 분포 프로파일

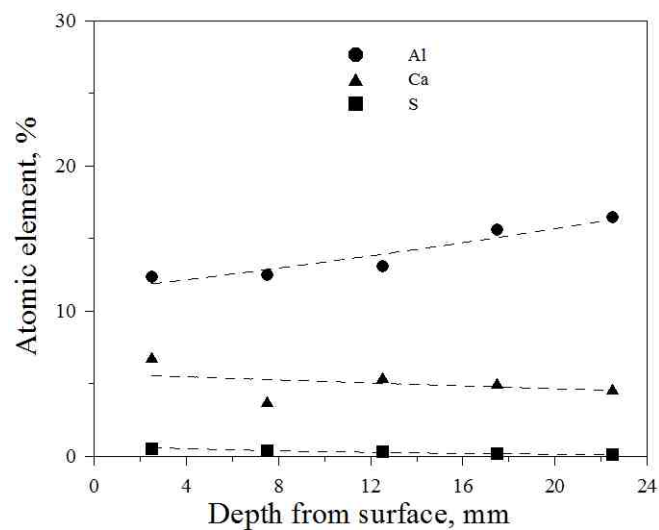


그림 3.35 H100 모르타르의 깊이별 이온 분포 프로파일

3.4 CAC 보수재의 현장노출 실험

하수처리장에서 유입되는 하수는 가정의 생활하수 등이 처리되는 과정에서 각종 유기물이 미생물에 의하여 분해되는 과정을 거치게 된다. 특히, 하수처리 시 발생하는 슬러지는 각종 유기물질을 포함하게 된다.

*Thiobacillus denitrificans*에 의한 독립영양 탈질은 혐기성 박테리아 등 미생물이 황(S) 및 여러 환원상태의 황 화합물을 이용하여 질산성 질소를 질소기체로 환원시켜 에너지를 얻는 대사과정으로 이루어진다.

*Thiobacillus denitrificans*는 질산성 질소를 산화제, 즉 전자수용체로 이용하여 황 및 매우 다양한 황화합물(S^0 , S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, SO_3^{2-} 등)을 산화시킬 수 있다. Driscoll은 용존성 황화합물인 thiosulfate와 sulfide 등을 황원으로 이용할 경우 실험결과 NO_3^- -N의 100% 제거가 가능하다고 보고하였다. Driscoll과 Bisogni는 생화학 산화환원 반응식으로부터 에너지 생성반응 및 미생물 합성반응을 구하고 실험으로부터 구한 미생물 합성계수(Y)로부터 합성에 쓰인 기질분율과 에너지로 산화된 분율을 구하여 thiosulfate와 sulfide를 이용한 반응식을 도출하기도 하였다.

본 연구에서는 CAC계 보수재의 성능을 평가하기 위하여 심각한 하수침식 환경인 물재생센터의 침전조를 선정하여 모르타르 공시체를 노출시켜 재령별 모르타르의 성능을 고찰하고자 하였다. 뿐만 아니라, 실내실험 결과를 바탕으로 실제로 하수침식을 받은 CAC계 보수 모르타르의 효능성을 정기적인 모니터링을 통하여 평가하였다.

3.4.1 현장노출 실험

본 연구에서는 실내실험에서 평가된 알루미늄시멘트계 보수 모르타르의 성능을 평가하기 위하여 현장노출 실험을 실시하였다. 현장노출 실험을 위한 사이트는 서울 강서구 난지 물재생센터의 1차 침전조를 선정하였으며, 침지된 모르타르의 노출재령별 압축강도 발현 특성을 비교 평가하였다. 콘크리트 구조물의 침식을 일으키는 하수에 대한 성분 분석 결과는 표 3.9와 같다.

또한, 생화학적 침식 저항성이 크게 나타난 CAC재료를 사용한 보수모르타르의 배합을 표 3.10과 같이 나타내었다. 제시된 배합으로 제작된 모르타르의 현장 장기 모니터링을 위해 지속적으로 관찰하고 있다.

다음 그림 3.36 - 3.39는 현장노출 실험광경을 설명하는 것이다.

표 3.9 하수 성분 분석 결과

pH	NH ₄ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Mg ₂₊ (mg/l)
7.1	46	366	10.2

표 3.10 CAC보수재료 현장 모니터링 배합

OPC	CAC	규사		Filler	Polymer	혼화제	슬래그+석고	%
		#5	#6					
30	6	26.5	24.5	5	2	0.9	5.1	100



그림 3.36 난지 물재생센터



그림 3.37 하수침식이 발생하는 1차 침전조



그림 3.38 현장노출 실험에 사용되는 시험체



그림 3.39 시험체의 노출전경

3.4.2 역학적 성능평가

물재생 센터 1차 침전조에 노출된 보수재의 노출 재령별 압축강도를 나타낸 것이 그림 3.40이며, 보수재의 초기 압축강도에 대한 압축강도 감소량을 나타낸 것이 그림 3.41이다.

침전조에 노출된 OPC는 노출전 압축강도 값에 비하여 노출재령이 증가함에 따라 강도값이 감소하는 경향을 나타내었다. 반면, HAC는 노출전에 비하여 압축강도 값이 다소 감소하였으나, 노출 12개월 후 압축강도 값이 약 35MPa정도로 나타났다. 한편, 광물질혼화재를 적용한 경화체의 압축강도는 침전조 노출 12개월까지도 압축강도가 증가하는 좋은 경향을 나타내었다.

그림 3.41는 노출재령 6개월 및 12개월에서 압축강도 감소량을 도시한 것으로 OPC 및 HAC의 압축강도 감소량이 양(+)의 값을 나타낸 반면, HFA 및 HSG 경화체의 압축강도 감소량은 음(-)의 값을 나타냄으로써, 광물질혼화재의 효과가 크게 나타남을 알 수 있다.

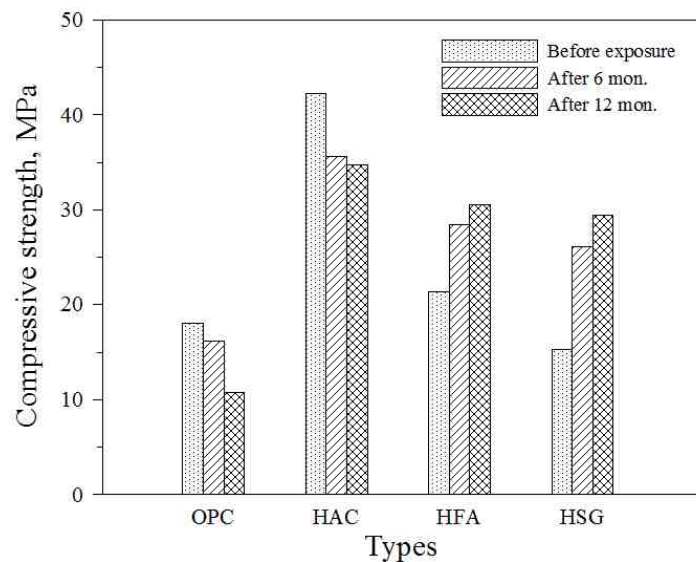


그림 3.40 1차 침전조에 노출된 경화체의 재령별 압축강도

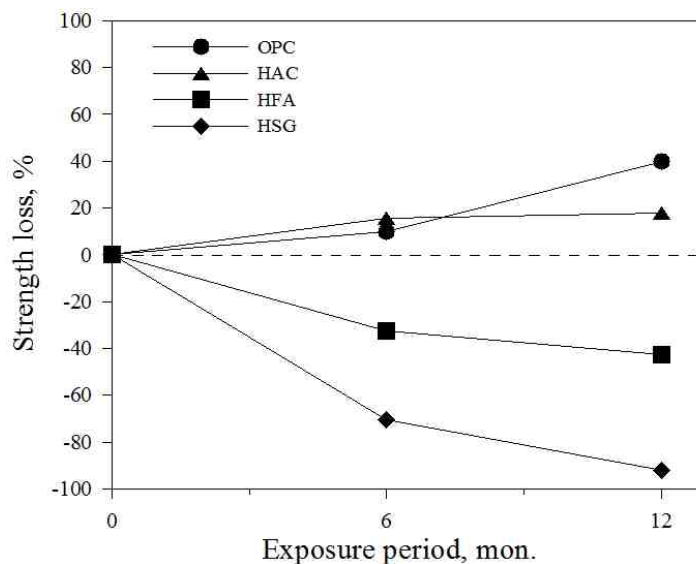


그림 3.41 1차 침전조에 노출된 경화체의 재령별 압축강도 감소율

3.5 결론

본 연구에서는 하수구조물용 보수재료로써 알루미나 시멘트의 적합성을 고찰함으로써, 향후 극한 환경에 노출된 지하 콘크리트 구조물의 내구수명 향상을 위한 기초자료로 활용할 수 있을 것으로 판단된다. 본 연구에서는 다음과 같은 결론을 도출할 수 있다.

1. 하수침식을 받은 실구조물에 대한 비파괴검사, 코어링 실험, 미세구조 분석 등을 통하여 콘크리트의 화학적 침식에 의한 침식도를 평가하였으며, 평가 결과, 하수 콘크리트 구조물의 내구수명을 향상을 위하여 보다 고품질의 화학반응 차단형 보수재의 적용이 필요할 것으로 조사되었다.
2. 모르타르의 압축강도 및 부착강도를 측정한 결과, 고함량 알루미나 시멘트를 사용한 경화체가 OPC계 경화체보다 우수한 강도발현 특성을 나타내었다. 이는 알루미나 시멘트 수화반응시 생성된 수화물의 영향으로 판단되며, A-H계 수화물이 다량 생성됨으로써, 모르타르의 역학적 특성을 향상시킨 것으로 나타났다.
3. 모르타르의 미세구조 및 수화생성물을 분석한 결과, OPC계 모르타르는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 및 C-S-H가 다량으로 생성됨을 확인할 수 있으며, 조직구조가 다소 치밀하게 나타난 반면, HAC계 모르타르는 수화시 반응한 알루미나의 영향으로 인하여 C-A-H 수화물이 다량으로 생성됨을 확인하였다.
4. 산용액에 침지한 OPC 모르타르는 알루미나 시멘트를 대체한 모르타르에 비하여 산침식에 의한 단면손실이 크게 나타났으며, 산침식 저항성은 알루미나 시멘트 대체율이 증가함에 따라 우수하게 나타났다. 특히, HAC계 모르타르의 외관은 산침식에 의한 성능저하가 거의 발생하지 않게 나타남으로써, 우수한 내산성을 나타내었다.
5. 알루미나 시멘트 모르타르의 내구성을 평가한 결과, HAC 대체율 증가 및 SCM 대체에 따른 모르타르의 염소이온침투저항성이 우수하게 나타남을 알 수 있다. 따라서, 내구성 측면에서, 하수침식을 받는 지하구조물용 콘크리트의 보수재료로써 CAC계 보수재의 사용이 유용할 것으로 판단된다.
6. 기기분석 및 역학적 성능 분석을 통하여 산침식을 받은 HAC계 모르타르의 조직구조를 평가한 결과, OPC 모르타르에 비하여 상대적으로 매우 밀실한 조직구조를 형성하고 있음을 확인할 수 있었다. 이는 C-A-H 수화물의 생성에 의한 방어층 형성으로 인하여 산침식에 대한 저항성이 매우 우수하게 나타났기 때문으로 판단된다.
7. CAC계 보수재의 성능을 평가하기 위하여 심각한 하수침식 환경인 물재생센터의 1차 침전조를 선정하여 모르타르 공시체를 노출시켜 재령별 모르타르의 성능을 고찰한 결과, HAC계 및 SCM 대체 모르타르의 성능이 OPC계 모르타르에 비하여 월등히 우수하게 나타남을 알 수 있다.
8. 종합적으로, 현장조사, 실내실험, 현장적용성 평가 등을 통하여 도출된 실험결과를 활용할 경우, 생화학적침식 환경에 노출된 콘크리트 구조물의 보수재료로써 CAC계 보수재의 활용 가능성이 매우 높을 것으로 판단된다.

제4장. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도

연 차	연구목표	주요 연구내용	달성도(%)
1차년도	콘크리트의 생화학적 침식 저항성 극대화 원천기술 개발	pH 조건에 따른 박테리아 활성도 정량적 측정	100
		환경인자(H ₂ S 농도, 온도, 습도)에 따른 콘크리트의 열화도 분석	100
		콘크리트 중 미생물 반응 프로파일 분석 및 한계 농도 선정	100
	화학반응 차단형 보수재 개발	조직구조 제어를 통한 생화학적 침식 저항성 향상 기술	100
		열화물질에 대한 미세구조적 분석 및 상호작용 연구	100
		CAC계 보수재의 응결, 강도, 투수성, 내구성 모니터링	100
	칼슘알루미나 시멘트계 보수재의 현장적용 원천기술 개발	콘크리트 중 침투가능한 이온별 성능저하도 분석	100
		생화학적 침식을 받은 콘크리트의 역학적 성능 모니터링	100
		CAC계 보수재의 성능에 대한 SCM의 영향 분석	100
2차년도	콘크리트의 생화학적 침식 저항성 극대화 원천기술 개발	보수재 종류에 따른 ITZ 변화 분석	100
		콘크리트 pH 조건에 따른 열화도 평가	100
		콘크리트의 침식속도 평가	100
	화학반응 차단형 보수재 개발	보수재의 콘크리트와의 부착성능 평가	100
		내화학적 골재 사용에 따른 콘크리트의 내생화학적 성능 평가	70
		미세구조 상변위에 대한 정량적/정성적 분석	100
	칼슘알루미나 시멘트계 보수재의 현장적용 원천기술 개발	실구조물의 생화학적 침식 메커니즘 규명 및 현장 코어링 조사	100
		Mock-up test를 통한 콘크리트의 성능평가	100
		CAC계 보수재 적용 콘크리트의 침식속도 평가 및 한계침식도 선정	100
3차년도	콘크리트의 생화학적 침식 저항성 극대화 원천기술 개발	기개발된 보수재와의 성능 비교검토	100
		SCM을 적용한 보수재의 성능평가	100
	화학반응 차단형 보수재 개발	CAC계 보수재의 최적배합 선정	100
		고부착성 화학반응 차단형 보수재 개발	100

제5장. 연구개발성과의 활용계획

연구성과물	활용방안
콘크리트의 생화학적 침식 저항성 극대화 원천기술 개발	• 개발된 기술을 콘크리트 구조물의 내구성 설계에 적극 반영함으로써 생화학침식 관련 보수 및 구조재료에 대한 신산업창출에 활용 • 친환경 보수재 기술개발로 원천기술 선점 및 국가 기술경쟁력 확보 • 하수관거, 하수처리시설 등 생화학침식 관련 구조물에 대한 지침 및 국가/국제 표준 개발에 활용 • 신청기업의 국내외 네트워크를 통한 사업화 추진 • 기술개발의 권리를 확보하여 지식 재산권 추가 출원 및 신기술 추진
화학반응 차단형 보수재 개발	• 기존 시멘트에 비하여 생산시 낮은 CO₂ 배출로 인하여 환경오염 개선을 위한 정부의 녹색성장 정책에 적용 • 신뢰도 높은 열화방지 보수재료 개발로 인한 콘크리트 생산업체, 시공업체, 설계업체 등 건설업체와의 기술공조 및 전략적 콘소시움 가능 • 고내구성 보수재 개발을 통한 고품질 건설소재 개발에 응용
칼슘알루미나 시멘트계 보수재의 현장적용 원천기술 개발	• 기존 및 신규 생산 및 시공업체를 대상으로 수요자의 요구에 적합하도록 보수재 배합 개선 • 생화학 저항성 향상에 따른 콘크리트 구조물의 장수명화 설계 기술의 향상 및 이를 내구성 설계의 가이드라인으로 활용 • 화학반응 차단형 보수재의 개발은 건설재료의 신(新)패러다임을 형성 • 합리적 열화 예측 시스템 구축으로 인한 열화 모니터링 기법의 신기술화

제6장. 연구 과정에서 수집한 해외 과학기술 정보

해당사항 없음

제7장. 연구개발성과의 보안등급

해당사항 없음

제8장. 국가과학기술종합정보시스템에 등록된 연구시설·장비 현황

구입 기관	연구시설/ 연구장비명	규격 (모델명)	수량	구입 연월일	구입 가격 (천원)	구입처 (전화번호)	비고 (설치 장소)	NTIS장비 등록 번호

- 해당사항 없음

제9장. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적

해당사항 없음

제10장. 연구개발과제의 대표적 연구 실적

번호	구분 (논문/ 특허/ 기타)	논문명/특허명/ 기타	소속 기관명	역할	논문 게재지/ 특허 등록 국가	영향력 지수	논문 게재일 /특허 등록일	사사 여부 (단독 사사 또는 중복 사사)	특기 사항 (SCI 여부/인용 횟수 등)
1	논문	칼슘알루미늄이 트 시멘트 모르타르의 성능평가	군산대 학교	단독 저자	한국구조물 진단유지관 리공학회		2015.11.01	단독사사	
2	특허	내염 및 내화학적 콘크리트 구조물에 적합한 콘크리트 보수용 알루미나 세라믹 바인더 기반 조성물 및 그 시공방법	군산대 학교	주발 명자	대한민국		2015.01.08.(출 원)		

제11장. 기타 사항

해당사항 없음

제12장. 참고 문헌

- (1) K.L., Campas, A., (1998) "Calcium Aluminate Cements", Chemistry of Cement and Concrete, P.C. Hewlett, eds.
- (2) K.Y., Song, H-W., Lee, C.H., and Jung, M.S. (2007) "Chloride Binding Capacity of Cementitious Materials and its Influence on Concrete Durability", International conference on concrete under severe conditions environment and loading.
- (3) Meng-Cheng Chen, Kai Wang, Li Xie (2012) "Deterioration mechanism of cementitious materials under acid rain attack", Engineering Failure Analysis, Volume 27.
- (4) Nasser Y. Mostafa, Z.I Zaki, Omar H.Abd Elkader (2012) "Chemical activation of calcium aluminate cement composites cured at elevated temperature", Cement & Concrete Composites
- (5) S.C.C. (1984) "High alumina cement concrete in existing building superstructures", BRE Report, London, HMSO, 116
- (6) Thidar Aye, Chiaki T. Oguchi, Yasuhiko Takaya (2010) "Evaluation of sulfate resistance of Portland and high alumina cement mortars using hardness test", Construction and Building Materials 24
- (7) T.M El Sokkary, H.H Assal, A.M Kandeel (2004) "Effect of silica fume or granulated slag on sulphate attack of ordinary portland and alumina cement blend", Ceramics International, Volume 30, Issue 2.
- (8) Vladimir Zivica, Adolf Bajza (2001) "Acidic attack of cement based materials-a review. Part 1. Principle of acidic attack", Construction and Building Materials 15.
- (9) 권성준, 송하원, 변근주, 박찬규 (2005) "공극구조를 고려한 탄산화된 콘크리트의 투수특성에 대한 연구", 대한토목학회 논문집 25.
- (10) 대한광업진흥공사 (2001) "알루미나 시멘트의 시장동향", 대한광업진흥공사, 91.
- (11) 송하원, 권성준, 변근주, 박찬규 (2005) "혼화재료를 사용한 고성능 콘크리트의 배합특성을 고려한 염화물 확산 해석기법에 관한 연구", 대한토목학회 논문집, 25.
- (12) 한국건설기술연구원, (2002) "내구성을 고려한 콘크리트 구조물의 유지관리 방안 수립에 관한 연구"

주 의

1. 이 최종보고서는 국토교통부에서 시행한 국토교통기술촉진연구사업의 연구보고서입니다.
2. 이 최종보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 국토교통부에서 시행한 사업의 연구개발성과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀 유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.

ISBN
978-89-98915-76-6