황산에 의한 모르타르의 침식현상

The Corrosion Appearance of Mortar by The Sulfuric-Acid

이 웅 종* 정 연 식** 양 승 규*** 유 재 상**** 이 종 열*****
Woong-Jong Lee Youn-Sik Chung Seung-Kyu Yang Jae-Sang Ryu Jong-Ryul Lee

ABSTRACT

This study is experiment results that carried out the sulfuric acid immersion of the mortar containing blast furnace slag powder, based on the mechanism of the sulfuric acid corrosion for concrete which was caused by the H_2S gas. The used materials is OPC, slag powder and gypsum, and the proportion of cement is total 13 levels which are 0~70% of the contents of slag, 0~6% of the contents of gypsum. The specimen is immersed by 5% H_2SO_4 solution after 28 days and its weight loss is measured at intervals of 7 days.

The results of experiment showed that the substitution ratio of 70% slag was excellent at a point of view for the sulfuric acid resistance and the sulfuric acid resistance was not improved by the increase of the blaine of slag(8,000→10,000cm^2/g) and the addition of gypsum.

1. 서론

콘크리트가 특수 환경에 노출될 경우 특히, 하수도 관련시설이나 화학공장 및 식품공장 등의 구조물에서는 자주 화학적 침식이 문제가 된다. 콘크리트가 외부로부터 화학적 작용을 받음으로서 시멘트 경화체를 구성하는 수화생성물이 변질 또는 분해되어 결합능력을 상실한 열화현상을 총칭해 화학적 침식이라고 한다. 시멘트 수화물의 화학적 침식작용은 용액의 종류 및 시멘트성분과 조성에 따라 크게 차이가 있으나 시멘트 경화체의 열화메커니즘은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 그 중 하나는 콘크리트 중의 시멘트수화물과 화학반응을 일으켜 시멘트 수화물은 가용성 반응생성물로 만들어 수용액으로 용출됨므로서 시멘트 경화체 내부를 다공화시켜 열화시키는 경우로 대부분 산류, 알카리류, 염류, 유류 및 부식성 가스 등이 이에 해당된다. 또 다른 하나는 황산염이 대표적인 경우로서 시멘트 수화물과 반응하여 팽창성 수화물을 만들음으로서 이 팽창압에 의하여 콘크리트를 열화시킨다.

본 연구에서는 특히 하수도관련 구조물과 같이 각종 유기물이 혐기조건에 의해 황화수소가스가 생성되고 호기조건에 의해 황산이 생성됨으로서 콘크리트를 열화시키는 메커니즘에 착안하여, 모르타르의 황산침지 실험을 실시하여 황산에 의한 시멘트 수화물의 부식현상을 분석하였다.

실험방법은 OPC를 기초로 하여, 내화학성이 우수하다고 알려진 고로슬래그 미분말을 OPC에 치환하여 모르타르를 제작 후 표준양생을 실시하고, 재령 28일이후에 5% 황산용액에 침지시켜 주간 단위로 중량감소율을 측정하였으며, 황산저항성에 대해 분석하였다. 또한 황산침지 5주 후에 침식부와 건전부의 XRD, SEM분석을 통해 시멘트 수화물의 부식생성물을 관찰함으로써 황산에 의한 모르타르의 침식메커니즘을 분석하였다.

*정회원, 쌍용양회공업(주) 기술연구소 콘크리트연구실 주임연구원, 공학박사
**정회원, 쌍용양회공업(주) 기술연구소 콘크리트연구실 선임연구원, 공학박사
***정회원, 쌍용양회공업(주) 기술연구소 콘크리트연구실 연구원
****정회원, 쌍용양회공업(주) 기술연구소 콘크리트연구실 실장, 공학박사
*****정회원, 쌍용양회공업(주) 기술연구소 소장

2. 콘크리트의 황산침식 메커니즘

2.1 시멘트 수화물의 산에 의한 침식기구

2.1.1 화학적 측면

시멘트의 주요광물은 C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF이며, 물과 접촉하는 것에 의하여 C-S-H, 수산화칼슘($Ca(OH)_2$), C-A-H, 에트린자이트, 모노설페이트 수화물이 생성된다. 이러한 수화물은 산과 반응하여 칼슘이온(Ca^{2+}), 규산 및 알루미나 수화물과 이수석고($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)가 생성되는데, 칼슘이온은 다시 칼슘염으로 용해도에 따라 침적되거나 산으로 용해된다. 또한 규산이나 알루미나산은 각각 실리카겔이나 알루미나겔을 생성해 산 용액 중에 Gel상으로 존재한다. 한편, 분해속도는 수화생성물에 따라 다르나, 분해속도가 가장 빠른 것은 수산화칼슘($Ca(OH)_2$)이며, 어떠한 수화물도 산의 종류, 농도 등에 의해 크게 변할 뿐이지 크든 작든 가에 산에 의한 침식은 피할 수 없다.

2.1.2 물리적 측면

산에 의한 화학적 침식의 특징은 침식이 표면에서 서서히 내부를 향해 진행해 나간다는 것이다. 2.1.1에 기술된 반응에 의해 표층부의 시멘트 경화체가 약하게 되고, 계속해서 결합능력을 잃으면 탈락한다. 이것에 의해 표층부의 시멘트 경화체가 씻겨진 상태가 되어 골재가 노출되고, 계속해서 침식이 진행되면, 골재를 둘러싸는 부분의 시멘트 경화체가 약하게 되고 골재를 유지시키는데 불가능해지기 때문에 골재의 탈락이 생기기 시작하고 이러한 반복에 의한 콘크리트는 취약하게 된다. 한편, 산에 의해 크게 침식된 콘크리트의 물성평가 즉, 압축강도 측정에 의한 평가는 해석을 어렵게 한다. 즉, 침식을 받지 않은 부분은 본래의 강도를 유지하게 되나 침식에 의해 하중을 받는 단면적이 감소하게 되고, 감소된 단면적으로 정밀 측정하게 되면 강도변화는 거의 발생하지 않는다. 따라서, 본 연구에서는 침식에 의한 강도평가방법을 채택하지 않았고, 중량감소율만을 이용하여 침식의 정도를 평가하였다.

2.2 황산에 의한 콘크리트 침식메커니즘

황산에 의한 콘크리트의 침식기구를 살펴보면 그림 1과 같으며, 다음과 같은 메커니즘에 의해 콘크리트가 침식된다.

① 혐기성 상태의 하수 및 오니 중에서 황산환원세균에 의한 황산염(SO_4^{2-})으로부터 황하수소생성

② 수중에서 기상부로 황하수소가스의 발산

③ 밀폐된 콘크리트 구조물의 기상부 표면의 결로가 발생하고 수중에서의 호기성의 황화산화세균 등에 의한 황화수소에서 황산으로 생성

④ 황산과 콘크리트중의 수화물반응에 의한 콘크리트의 침식

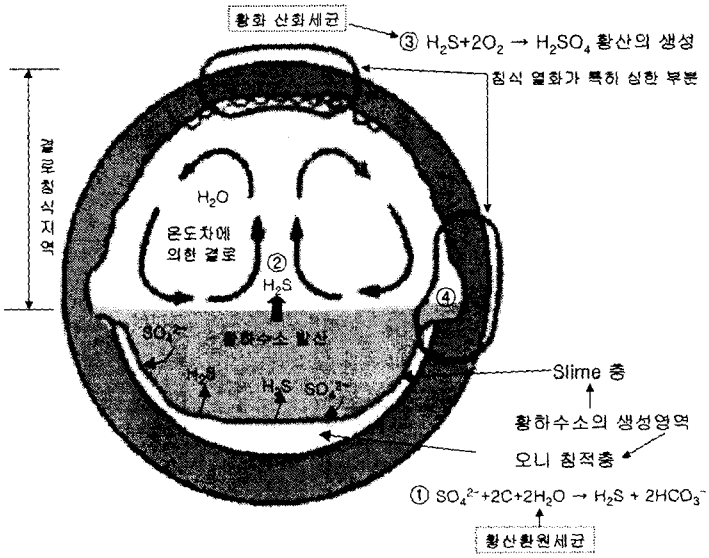

그림 4 콘크리트의 침식기구

3. 실험

3.1 실험방법

본 연구는 콘크리트의 화학적 침식중 특히 하수관거 구조물에서 발생하는 황산침식의 메커니즘을 분석하기 위해 선정된 시멘트의 배합조건은 표 1과 같다. OPC를 기본으로하여 고로슬래그 미분말을 30~70%까지 3수준, 석고의 함량을 2~6%까지 3수준으로 설정하였다. 또한 고로슬래그미분말의 비표면적을 2수준으로 즉, 8,000cm^2/g과 10,000cm^2/g을 사용하였다.

표 1 시멘트의 배합비

시료명	OPC (%)	슬래그(%)-Blaine		천연석고 (%)	시료명	OPC (%)	슬래그(%)-Blaine		천연석고 (%)
		8000	10000				8000	10000	
OPC	100	0	0	0	S70G2-8	30	68	0	2
S30G0-8	70	30	0	0	S70G4-8	30	66	0	4
S50G0-8	50	50	0	0	S70G6-8	30	64	0	6
S70G0-8	30	70	0	0	S70G2-1	30	0	68	2
S30G0-1	70	0	30	0	S70G2-1	30	0	66	4
S50G0-1	50	0	50	0	S70G2-1	30	0	64	6
S70G0-1	30	0	70	0					

모르타르의 배합비 및 황산침지 실험방법은 표 2와 같다.

표 2 모르타르의 배합비 및 실험방법

구 분	내용	비고
모르타르의 배합비	C : S = 1 : 2.45, 모래는 주문진 표준사, W/C = 48.5%	
	시험체 : 큐빅(5×5×5cm)몰드	
양생방법	압축강도 : 1일 습기함, 28일 수중양생후 황산침지실험	
황산용액 침지실험 방법	5%황산용액을 사용하였으며, 공시체를 침지전 중량측정하여 기준을 정하고 침지후 1주일 간격으로 중량변화율을 측정하였고, 5주후에 침식부 및 건전부의 각종 화학분석(SEM, XRD 분석) 실시. 또한 황산용액의 교환주기는 1주일에 한번 실시하였다.	

3.2 사용재료

사용재료의 화학성분 및 물리적 성질은 다음 표 3과 같다.

표 3 시험재료의 화학조성

시료명	Blaine(cm^2/g)	화학조성(%)						
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Ig.loss
OPC	3,290	21.22	5.73	3.07	61.29	2.76	2.57	2.02
슬래그미분말	8,120	29.00	19.40	1.37	42.10	6.60	2.00	1.01
슬래그미분말	10,190							
$CaSO_4$	3,670	2.80	0.22	0.02	37.05	-	57.6	1.44

4. 결과분석

4.1 황산침지후 재령별 중량변화율 측정결과

공시체 제작 후 재령 28일 이후에 각 시험체의 중량을 초기치로 하여 1주 간격으로 중량감소율 측정한 결과는 그림 2~그림 6과 같다. 그림 2(슬래그 블레인 : 8,000)와 그림 3(슬래그 블레인 : 8,000)은 각각 슬래그 함량별을 0~70%치환하였을 경우의 중량감소율을 나타낸 것으로 OPC 단독 사용시 재령 5주에서는 44%감소하였으나, 슬래그를 70%치환시 2%의 중량감소로 슬래그 치환량이 증가함에 따라 황산 저항성이 크게 증가함을 알 수 있다. 그림 4와 5는 슬래그 치환율 70%을 기준으로 하여 석고 치환율을 0~6%까지 치환한 것으로, 본 실험에 의하면 석고 치환율의 증가는 황산침식저항성을 증가시키는데 도움이 되지 않았다. 또한 슬래그 분말도를 8,000에서 10,000으로 증가시키면(그림 6참조) 황산침식이 약간 증가하는 것으로 나타났으며, 분말도의 영향보다도 슬래그의 치환율이 황산저항성에 중요한 역할을 하고 있음을 확인할 수 있었다.

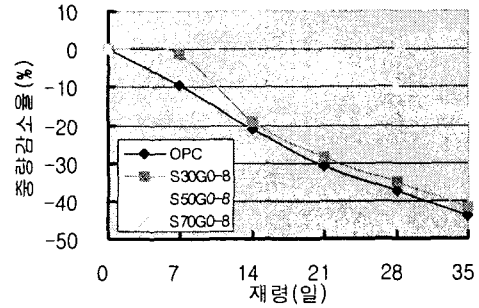

그림 2 중량변화율 측정결과(슬래그 B: 8,000)

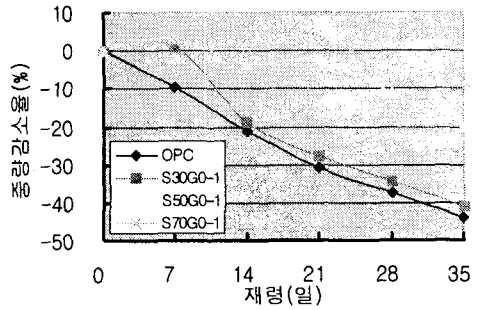

그림 3 중량변화율 측정결과(슬래그 B: 10,000)

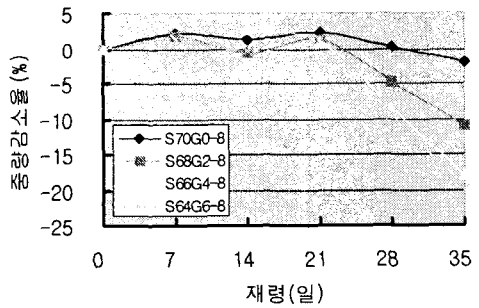

그림 4 중량변화율 측정결과(슬래그 B : 8,000)

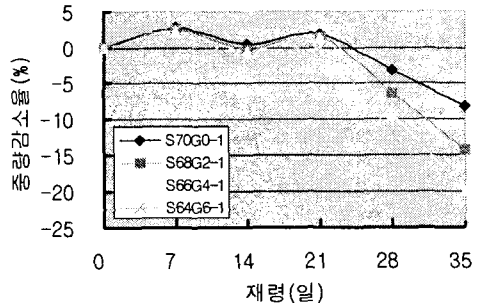

그림 5 중량변화율 측정결과(슬래그 B : 10,000)

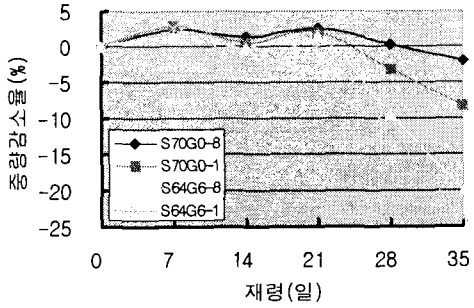

그림 6 중량변화율 측정결과(슬래그 B : 8,000, B : 10,000)

4.2 황산침지 5주후 건전부와 침식부의 SEM 및 XRD 분석결과

4.2.1 SEM 및 XRD분석전 시료체의 육안조사결과

사진 1은 황산용액에 침적한 시험체 전경이며, 사진 2은 각 시험체의 황산침식을 받아 열화된 시험체를 나타낸다. 4.1절에서 중량변화율을 측정결과와 같이 OPC의 침식이 가장 심하고, 슬래그의 치환율이 증가함에 따라 침식을 덜 받음을 알 수 있다. 한편 OPC 주변에는 실리카겔 또는 알루미나겔로 추정되는 침적물이 발생하였으며, 슬래그 치환율 30%에서도 일부 발생하였다. 이러한 겔성분으로 인해 OPC 및 슬래그 치환율 30%의 경우는 XRD분석시 침적물 대신에 시험체 건전부와 열화부의 경계면에서 채취한 시료로 분석을 수행하였고, 나머지는 화학적 침식을 받은 부위만을 분석하였다.

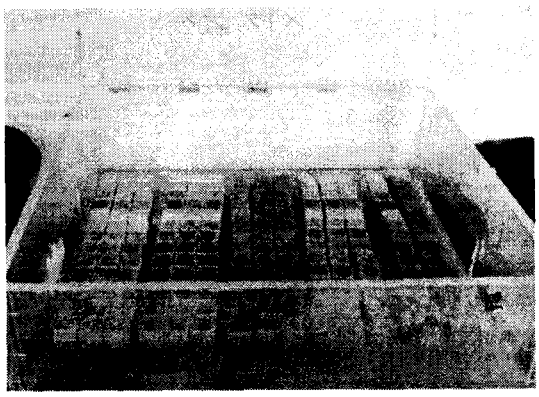

사진 1 황산침지 실험장면

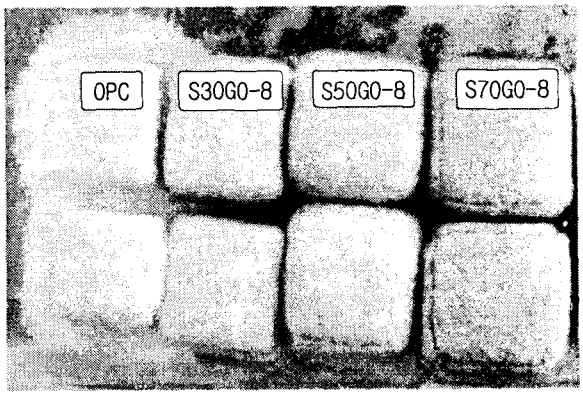

사진 2 황산 침지 실험장면

4.2.2 SEM 분석결과

사진 3은 대표적인 시험체에 대한 건전부와 침식부의 SEM 분석결과이다. 건전부(시험체 내부)의 경우 모두가 재령 56일 이상이 되어 대부분 C-S-H겔이 관찰되었으며, 침식부의 경우는 슬래그의 치환율 및 석고의 첨가에 관계없이 모두가 황산침식에 의해 이수석고가 생성되었음을 확인할 수 가 있었다.

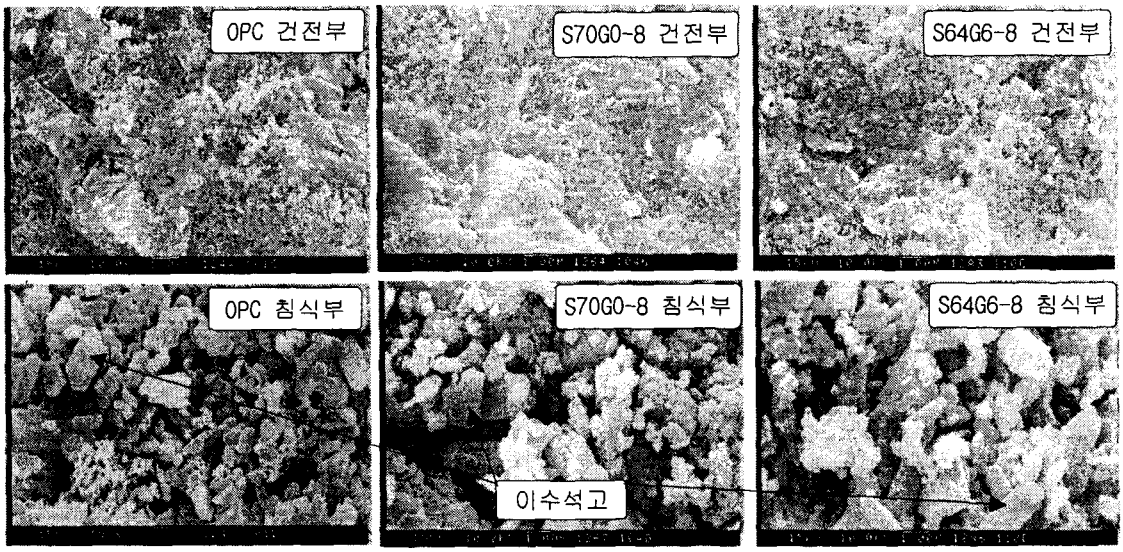

사진 3 SEM 측정결과

4.2.3 XRD 분석결과

그림 7과 8은 각각 건전부와 침식부에 대한 XRD분석결과이다. 건전부의 경우 수화 생성물인 수산화칼슘($Ca(OH)_2$)성분이 검출되었으며, 슬래그 함량이 증가함에 따라 수산화칼슘의 결정도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 한편 침식부의 경우 OPC 및 슬래그 30% 치환했을 경우에만 수산화칼슘이 검출되었다. 4.2.1절에 기술되었듯이 건전부와 침식부의 경계면에서 시료를 채취한 결과로서 건전부의 수화물이 혼입되어 검출된 것으로 판단된다. 한편 침식부에서는 슬래그 치환율 및 석고의 첨가에 관계없이 시멘트수화물이 황산에 의해 침식을 받으면 이수석고가 생성됨을 실험적으로 확인할 수가 있었다.

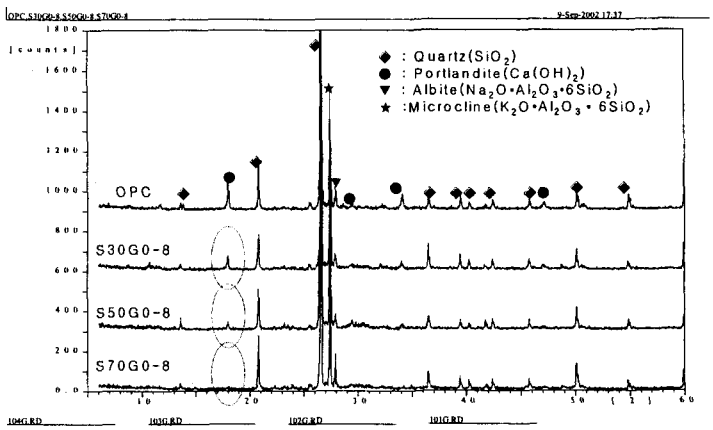

그림 7 건전부의 XRD분석결과

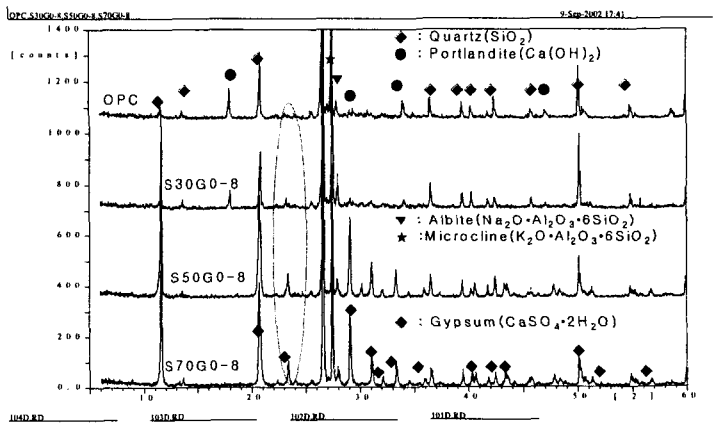

그림 8 침식부의 XRD분석결과

5. 결론

1) 황산에 대한 저항성은 슬래그의 치환율이 증가함에 따라 증가함을 확인할 수 있었다.
2) 슬래그의 블레인별 즉, 8,000 및 10,000의 2수준에서 블레인이 증가함에 따라 황산에 의한 침식이 약간 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 석고의 첨가도 황산저항성에 도움이 되지 않았다.
3) OPC이든 슬래그를 치환하든 시멘트 수화물의 침식으로 인한 생성물질은 이수석고로 침적됨을 SEM 및 XRD 분석결과로부터 확인할 수 있었다.
4) 슬래그 치환율 50%이하에서는 알루미나 혹은 실리카겔로 추정되는 생성물이 과량 관찰되었으나, 50%이상에서는 겔 성분이 발생하지 않았다.

참고문헌

1. コンクリート診斷技術編集委員會, "コンクリート診斷技術 '01[基礎編]", 日本コンクリート工學協會, 2001, pp. 49~54.
2. 中 尺 均, "下水道の維持補修の現狀と課題", コンクリートテクノ, (주)セメント新聞社, Vol. 21, No. 2, 2002, pp. 43~73.
3. 淺上 修, 五十嵐 秀明, 米田 俊一, "各種 混和材料 添加 モルタルの 耐黃酸性に 關する 硏究", セメント・コンクリート논문집, No.51, 1997, pp642~647.