

황산의 침해를 받은 슬래그 경화체의 특성

The Acid-Resistance Properties of Hardened Alkali-Activated Slag Composites

김 원 기, 소 정 섭, 배 동 인
Kim, Won Ki, Soh, Jung Sub, Bae, Dong In

ABSTRACT

The study is the results of accelerated tests and the specimens, mortars, are submerged in a 5% sulfuric acid solution. The deterioration of specimens is followed up by investigating the change in weight and compressive strength of the specimens and techniques such as XRD and XRF are used to examine the chemical changes.

Sulfuric acid is a very aggressive acid that reacts with the free lime $[Ca(OH)_2]$ in the concrete forming gypsum $(CaSO_4 \cdot 2H_2O)$. This reaction is associated with an increase in volume of the concrete, and the corroded surface becomes soft and white.

The results showed that the OPC mortar caused an decrease in weight above 18% and strength loss about 57%. On the other hand, AASC(alkali-activated slag composites) did not cause any decrease in weight and in the case of strength caused an decrease below 10%. In addition, this mechanical results was verified to XRD and XRF.

1. 서 론

콘크리트에 대한 황산용액의 침해는 다양한 형태로 발생한다. 매립 콘크리트 구조물의 경우 지하수에 존재하는 황산이나 화학공장에서의 폐기물 투기로 인한 침해가 발생하며, 이러한 황산용액의 유출이 단기간에 국부적인 콘크리트의 열화로 이어질 경우 상당한 피해로 확대될 수 있다. 이에 반해, 산성비의 경우는 황산용액이 주성분이며, 넓은 지역에 걸쳐 장기간 대기 중에 노출된 콘크리트 구조물의 내구성에 영향을 미친다. 또 다른 황산용액의 침해 형태는 하수관련 시스템의 경우로 하수 및 오니 등에서 황산환원세균에 의해 황산이 발생하여 콘크리트를 침식시킨다.⁽²⁾

황산에 의한 침식은 콘크리트 내의 시멘트 수화물인 유리석회 $[Ca(OH)_2]$ 와 황산 (H_2SO_4) 의 반응으로 이수석고 $(CaSO_4 \cdot 2H_2O)$ 를 형성하여 콘크리트 구조물 표면에서부터의 침해와 부피팽창이 발생함으로써 열화가 발생하게 된다. 이러한 열화현상은 콘크리트 구조물의 내구성을 저해시킴으로써 결국 구조물의 내구연한을 단축시키는 결과를 낳는다. 따라서, 본 연구에서 실시한 황산용액 침식시험은 이러한 문제점을 해결하기 위해서 내화특성이 강한 것으로 알려진 고로슬래그 미분말을 사용하여 시멘트를 대체함으로써 물리·화학적 특성은 물론 내구적으로 보다 안전한 경화체를 제시하고자 하였다.

* 정희원, 기초소재(주) 기술연구소 소장

** 정희원, 기초소재(주) 기술연구소 연구원

2. 실험 개요

2.1. 사용재료

- (1) 시멘트: 비중은 3.15이고 분말도 $3200\text{cm}^2/\text{g}$ 인 보통포틀랜드 시멘트(이하 OPC로 칭함)를 사용하였으며, 화학성분은 표 1과 같다.
- (2) 고로슬래그 미분말: 비중 2.91이고 분말도 $5300\text{cm}^2/\text{g}$ 의 당사 제품을 사용하였으며, 그 화학성분은 표 1과 같다.
- (3) 자극제: 1차 실험의 경우 망초(Na_2SO_4)와 소다회(Na_2CO_3)를 사용하였으며, 2차 실험의 경우, 망초만을 사용하였다.
- (4) 잔골재: 주문진산 표준사를 사용하였다.

표 1 사용 원재료의 화학성분(%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Ig. loss
슬래그	33.6	14.5	43.5	0.31	5.2	1.4	0.36	0.23	0.77	0.3
OPC	20.6	6.1	62.4	3.0	2.3	2.0	0.47	0.14	0.35	0.6

2.2. 실험방법

실험은 1차실험과 2차실험으로 나누어 실시하였으며, 1차실험의 경우는 자극제 종류와 자극제 첨가량에 따른 물리·화학적 특성으로 파악하여 가장 우수한 배합을 도출하였다. 2차실험에서는 고로슬래그 이외의 타 혼합재를 사용한 배합과의 실험을 통해 보다 폭넓은 비교를 실시하였다.

- (1) 중량변화율: 우선 배합에 따라 제작한 공시체를 20MPa 이상의 압축강도가 발현할 때까지 일반 수증양생을 실시한 후, 5%의 황산용액에 침지하여 각 재령별(7, 14, 21, 28일)의 중량과 황산용액에 침지 전의 공시체와의 중량차이 정도를 나타냈다.
- (2) 압축강도변화율: 압축강도는 5×5cm 큐브몰드로 공시체를 제작하여 중량변화율과 같은 방법으로 양생하고 재령별로 강도를 측정하여 강도차이의 정도를 비교하였다.
- (3) 시각적 변화: 황산용액의 침지한 공시체와 같은 재령동안 일반양생을 실시한 공시체의 시각적 차이를 사진을 통해 비교하였다.
- (4) x-ray 회절분석(XRD)과 x-ray 편광분석(XRF): 황산용액에 침지한 공시체 중 황산용액에 의해 표면에 침해를 입은 침식부와 침해를 입지 않은 내부의 건전부에서 각각 샘플을 채취하여 황산용액에 침지하지 않은 Plain과 비교·분석하였다.

2.3. 사용배합

모든 실험 1에서 사용한 배합은 표 2와 같으며, 자극제는 물에 용해하여 사용하였다. 실험 2에서도 표 2와 같은 배합을 사용하였으며, 보다 다양한 혼화제(플라이애쉬, 실리카흙, CSA 등)를 사용하여 AASC와의 비교를 실시하였다.

표 2 실험에 사용된 배합⁽⁴⁾

Type	Binder	Sand/Binder	Water/Binder	Type of Activator	Activator Contents
Mortar	OPC : Slag 1 : 4	2	0.5	Na ₂ CO ₃ : SC Na ₂ SO ₄ : SS	4 & 10wt.%

3. 실험결과 I

3.1. 중량 및 강도변화율

그림 1의 (a)와 (b)는 황산용액에 침지한 공시체를 각 재령별 중량과 압축강도를 측정하여 황산용액에 침지 전 공시체의 중량과 압축강도와 비교하여 그 비율을 나타낸 그래프이다. 그림에서 보는 바와 같이 OPC만을 사용한 경우 황산용액 침지 후 재령에 따라 급격한 중량과 강도감소를 보이고 있는 반면, 다량의 슬래그를 사용한 공시체의 경우 자극제의 종류와 첨가량과는 거의 관계없이 중량에서는 거의 변화가 없었으며, 강도의 경우는 10% 미만의 강도 감소를 보였다.

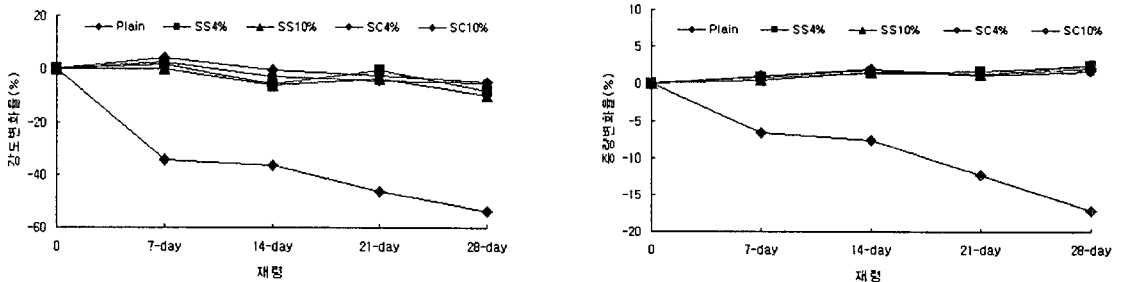
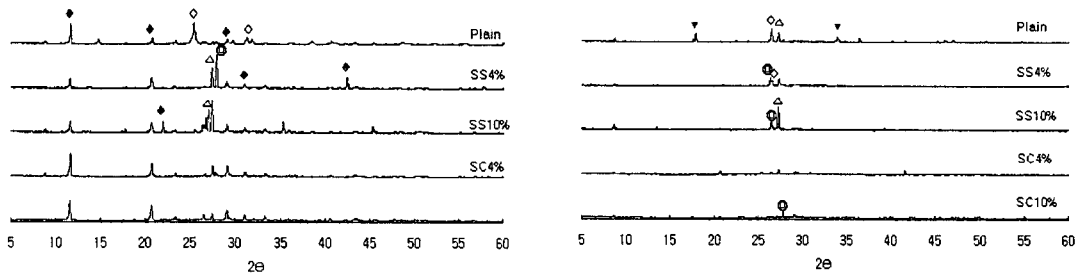


그림 1 황산용액 침지 후 재령에 따른 중량 및 압축강도 변화율

3.2. XRD 분석결과

그림 2(a)의 침식부의 경우는 공시체의 종류에 관계없이 이수석고($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 피크가 다수 발견 되었으며, 건전부에서는 Plain의 경우 유리석회 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 의 피크가 존재하는 것으로 보아 향후 황산과 반응하여 이수석고를 발생시킴으로써 지속적인 열화가 진행될 것으로 판단된다.



(a) 침식부

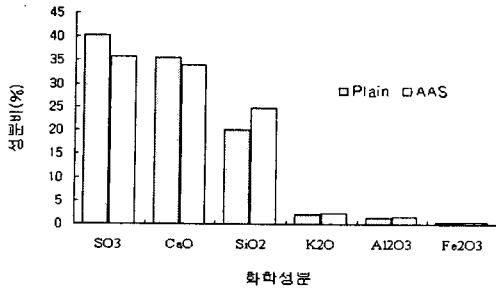
(b) 건전부

◆ : Gypsum($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ◇ : Quartz(SiO_2) ▽ : Portlandite($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ◎ : Albite($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) △ : Microcline($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$)

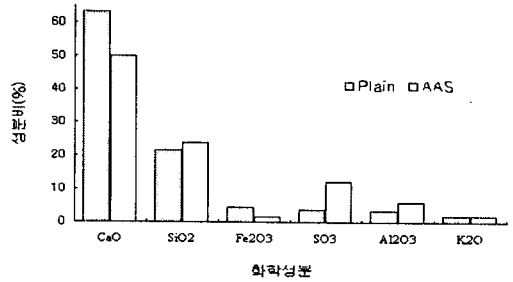
그림 2 자극제 종류와 첨가량 따른 XRD 결과 (재령 28일)

3.3. XRF 분석결과

XRF결과에서 침식부의 경우 Plain의 SO_3 성분이 다소 높게 나왔으며, 이것은 표면 열화반응을 통해 이수석고 생성이 다소 많기 때문인 것으로 사료되며, 건전부에서의 CaO 성분값이 다소 크게 나온 것은 향후 황산과의 반응을 통한 열화의 가능성이 높음을 보이는 것이다.



(a) 침식부



(b) 건전부

그림 3 XRF를 통한 각 성분비 비교결과

4. 실험결과 II

4.1. 중량 및 강도변화율

전체적인 결과를 살펴보면 OPC의 사용량이 크면 클수록 중량과 강도의 감소가 크게 나타남을 볼 수 있으며, 알칼리 슬래그 경화체의 경우가 가장 적은 감소를 나타내었다.

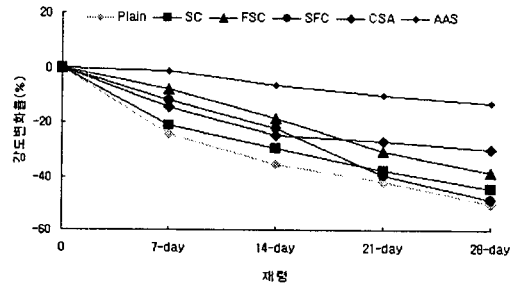
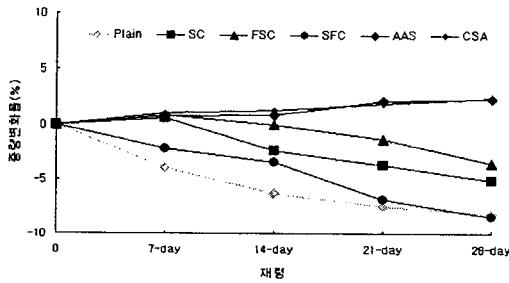
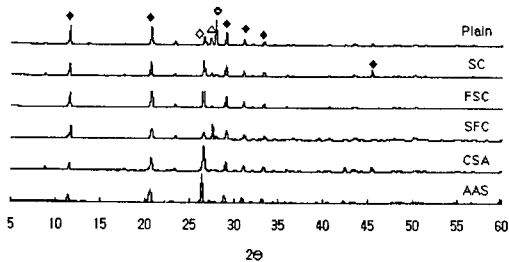


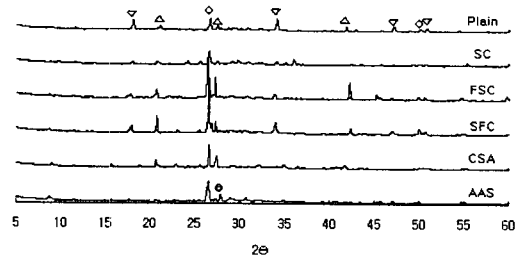
그림 4 황산용액 침지 후 재령에 따른 중량 및 압축강도 변화율

4.2. XRD 분석결과

그림 5는 위의 실험결과 1에서와 같이 침식부의 경우 공시체의 종류와 관계없이 이수석고 피크가 나타났으며, 건전부의 경우도 유리석고의 피크가 OPC의 양에 따라 다르게 나타나고 있음을 확인할 수 있다.



(a) 침식부



(b) 건전부

그림 5 혼합재 종류에 따른 XRD 결과 (재령 28일)

4.3. XRF 분석결과

그림 6에서는 Plain과 CSA와 AAS 경우 침식부와 건전부 모두 실험결과 1과 비슷한 결과를 나타내었으나, 침식부의 경우 슬래그와 플라이애쉬를 혼합한 경화체가 SO₃와 CaO량이 다소 높게 나타났다.

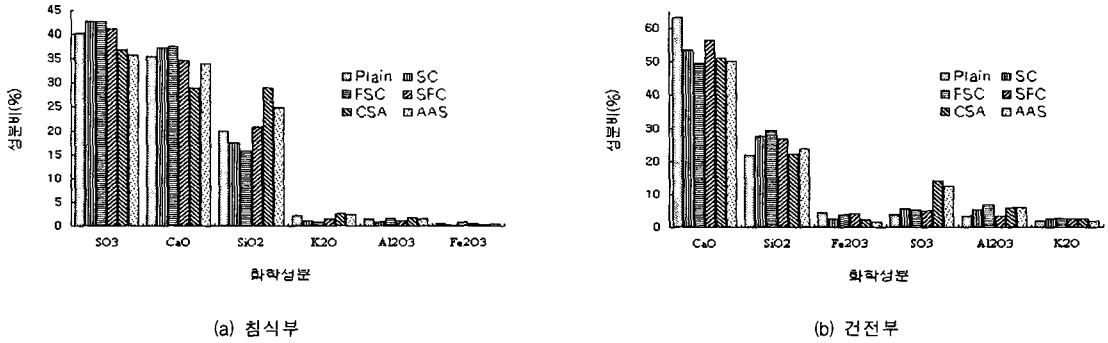


그림 6 XRF를 통한 각 성분비 비교결과

4. 결론

- (1) OPC 경화체는 중량과 강도변화에서 큰 감소를 나타낸 반면, 알칼리 슬래그 경화체의 경우는 중량 변화는 거의 없었으며 강도는 다소 감소하였음. 또한, 자극제 종류와 첨가량에 따른 차이는 거의 없었음.
- (2) OPC 경화체의 경우 표면에 하얗게 형성된 이수석고가 발견되었으며, 이것은 XRD결과를 통해서도 확인할 수 있었음. XRF결과를 통해 OPC 경화체의 CaO량이 알칼리 슬래그 경화체에 비해 다소 많음을 알 수 있었음.
- (3) 여러 혼합재를 사용한 실험을 통해서도 OPC를 다른 혼합재로 대체함으로써 황산용액에 대한 물리·역학적 저항성이 향상되며, 특히, 다량의 슬래그를 사용한 알칼리 슬래그 경화체의 경우가 가장 좋은 특성을 나타내었다.

참고문헌

1. 김원기, 소정섭, 배동인, "알칼리 첨가 및 양생방법에 따른 슬래그 경화체의 특성", 한국콘크리트학회 가을학술발표회 논문집, Vol. 1, No. 5, pp.27-32, 2002.
2. I. Fattuhi, P. Hughes, "Ordinary portland cement mixes with selected admixtures subjected to sulfuric acid attack", ACI materials Journal, 11-12 1988, 481-488.
3. A. Brough, A. Atkinson, "Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars: Part I. Strength, hydration and microstructure", Cem. Concr. Res. 32(2002), 865-879.
4. F. Puertas, "Alkali-activated fly ash/slag cement Strength behavior and hydration products", Cem. Concr. Res. 30(2000), 1625~1632.
5. ASTM C 1012 "Length Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution" 1995.