

황산 침식을 받는 시멘트 경화체의 성능 평가 예측

Performance Estimation and Prediction of Cement Matrix Corroded by Sulfuric Acid

문한영*

전중규**

김홍삼***

Moon, Han Young

Jeon, Joong Kyu

Kim, Hong Sam

ABSTRACT

As form a part of way to improve the durability of concrete placed on deleterious environments such as acidic rivers, sewage · wastewater, and sewer system, the paper presented here is the results of experimental immersion test, and for the test solution, 4 types sulfuric acid solution was prepared. From the result of EDS analysis of cement paste at 180 days of immersion, the detected major chemical elements were Ca and S and they are assumed as composing elements of gypsum. A comparative study between prediction models from the Japanese Standard and the present study corresponding to $d=C\sqrt{t}$ and $d=\alpha \cdot t^n$ respectively accorded well with each other, as being 0.98 of determination coefficient.

1. 서론

하수도시설 콘크리트 구조물은 하수 내의 각종 불순물 즉, 유기물질이 포함되어 있는 화합물에 황산염 환원 세균(sulfate-reducing bacteria)에 의하여 황화수소(H_2S)가 상당량 발생되며, 황화수소는 하수관거 벽에 생식하고 있는 세균인 T. thiooxidans 라고 하는 유황 산화 세균(sulfur-oxidizing bacteria)에 의하여 황산으로 산화되면서 콘크리트 구조물을 침식시켜 성능을 크게 저하시킨다고 한다.

전술한 바와 같이 화학적 침식에 영향을 받는 곳에 콘크리트의 성능저하를 피할 수 없는 점을 고려하여 철근콘크리트 구조물의 내구성 설계, 내구수명 예측 평가, 그리고 그에 따른 적절한 화학적 침식에 대한 대책을 수립, 시행하는 것이 구조물의 목표 내구수명을 확보하는데 필수적이라 할 수 있다.

본 연구에서는 보통포틀랜드 시멘트를 사용하여 제조한 시멘트 경화체를 황산용액에 침지하여 소정의 재령별 침식 깊이, 압축강도 감소율을 측정하였으며, 시멘트 페이스트 시험편을 황산용액에 침지한 후 침식부위를 채취하여 SEM 및 EDS 측정결과를 분석하였다. 또한, 화학적 침식에 의해 성능이 저하된 구조물, 혹은 화학적 침식에 의해 성능저하가 일어날 가능성이 높은 구조물의 유지관리 혹은 그 계획을 입안하는데 있어서 실시되는 성능저하 예측에 대하여 표준적인 방법을 제시하고자 한다.

2. 실험개요

2.1 사용재료

1) 시멘트 : 보통포틀랜드 시멘트(Ordinary Portland Cement, OPC로 약함)를 사용하였으며, 화학성분 및 물리적 성질은 표 1과 같다.

* 정희원, 한양대학교 토목공학과 명예교수

** 정희원, 한양대학교 산업과학연구소 선임연구원

*** 정희원, 한국도로공사 도로교통기술연구원 선임연구원

표 1 시멘트의 화학성분 및 물리적 성질

항 목 종 류	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	Ig. loss (%)	Specific gravity	Blaine (cm ² /kg)
OPC	20.2	5.8	3.0	63.3	3.4	2.1	1.2	3.15	3,150

2) 잔골재 : 바다모래를 세척하여 잔골재로 사용하였으며, 물리적 성질은 표 2와 같다.

표 2 잔골재의 물리적 성질

Specific gravity	Absorption (%)	Percentage of solids (%)	F.M.	Unit weight (kg/m ³)
2.60	0.94	56.8	2.80	1,475

3) 시험용액 : 시멘트 경화체의 성능저하 특성을 단기간에 알아보기 위한 수단으로 수중 및 pH 0.5, 1.0, 2.0 및 3.0 황산용액을 시험용액으로 사용하였으며, 재령이 증가함에 따라 황산용액의 pH가 증가하는 점을 고려하여 2주마다 새롭게 제조한 용액으로 교체하였다.

2.2 실험방법

1) 모르타르의 침식 깊이 : 모르타르 공시체를 4종류 황산용액에 침지한 후, 각 재령별 침식 깊이는 1% 페놀프탈레인 용액을 분무하여 모르타르 표면에서부터 변색되지 않은 부분을 침식 깊이로 측정하였다.

2) 모르타르의 압축강도 감소율 : 50 × 50 × 50mm의 모르타르 공시체를 제조하여 28일 동안 수중 양생한 후 4종류 황산용액에 침지시켜 소정의 재령별 압축강도를 KS L 5105에 의하여 측정하였으며, 압축강도 감소율로 나타내었다.

3) 시멘트 페이스트의 SEM 및 EDS분석 : pH 0.5 황산용액에 180일간 침지한 시멘트 페이스트의 시료를 XL30 ESEM (Philips)을 이용하여 4,000배 확대촬영 하였으며, EDS분석은 EDXA Falcon Energy System 60SEM을 사용하여 분석하였다.

2.3 시멘트 경화체의 배합

황산 침식을 받는 모르타르의 물성 변화를 알아보기 위하여 시멘트와 잔골재의 중량비 1 : 2, 물-결합재비 45%로 하여 모르타르를 제조하였다. 또한 황산에 침식을 받는 시멘트 페이스트의 반응생성물을 분석하기 위하여 모르타르와 동일한 물-결합재비로 시멘트 페이스트를 제조하였다.

그리고 이들 시험체는 수중에서 28일간 양생한 후 수중 및 4종류의 황산용액에 각각 침지하였으며, 시험 재령은 7, 28, 56, 91, 180, 250일로 정하였다.

3. 황산 침식을 받는 시멘트경화체의 물성

3.1 외관상태

보통포틀랜드 시멘트를 사용하여 제조한 모르타르를 4종류 황산용액에 250일간 침지한 공시체의 형태를 나타낸 것이 그림 1이다. 황산 농도별 침식상태를 비교하면 pH 0.5 황산용액에서 침지한 OPC 모르타르가 가장 심하게 나타났으며, OPC 모르타르의 표면은 골재의 노출과 더불어 석고 결정체, 실리카겔 또는 알루미늄하이드록사이드 추정되는 침식물질이 발생하였다.

3.2 침식깊이

보통포틀랜드 시멘트를 사용하여 제조한 모르타르 공시체를 4종류 황산용액에 침지한 후 침지재령별로 침식 깊이를 나타낸 것이 그림 2이다.

이 그림의 침지재령 250일에서 pH 0.5, 1.0, 2.0 및 3.0 황산용액에 침지한 OPC 모르타르의 침식 깊이는 각각 8.4, 4.9, 2.8 및 1.6mm의 결과를 나타내었다.

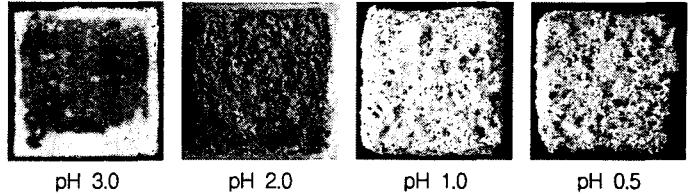


그림 1 황산용액에 침지한 모르타르 공시체의 외관상태

이러한 현상은 시멘트 수화 반응에서 생성된 수산화칼슘 및 규산칼슘수화물과 황산이 반응하여 칼슘화합물을 분해함과 동시에 석고를 생성하게 되며, 이때 생성된 석고는 시멘트 경화체의 pH를 감소시키고, 물에 대한 용해도가 아주 높다고 한다.

3.3 압축강도 감소율

OPC 모르타르 공시체를 수중 및 4종류 황산용액에 각각 침지한 후 침지재령별로 측정된 압축강도를 측정하여 압축강도 감소율로 정리한 것이 그림 3이다. 이 그림에서 pH 0.5 황산용액에 침지한 OPC 모르타르의 경우 압축강도 감소율은 재령이 증가하면서 급격히 감소하여 침지재령 250일에서는 그림 1에서와 같이 단면 손실이 상당히 크므로 92% 정도를 나타내었다.

이렇게 황산용액에 침지한 모르타르의 압축강도가 감소하는 이유는 시멘트 수화생성물과 황산이 반응하여 생성된 석고의 연화현상과 수화생성물이 와해되면서 중량 감소 및 단면이 감소되었기 때문으로 사료된다.

4. 황산 침식을 받는 시멘트 페이스트의 반응생성물

pH 0.5 황산용액에 180일간 침지한 OPC 시멘트 페이스트의 침식부위 반응생성물의 미세구조 및 구성성분을 조사하기 위하여 SEM 및 EDS 분석한 결과를 나타낸 것이 그림 4이다. 이들 그림은 침식부위를 4000배 확대 촬영한 것으로써, EDS 분석결과 주요원소가 Ca 및 S로 석고(gypsum)가 생성되었음을 확인하였다.

위의 실험결과는 시멘트 수화생성물인 $Ca(OH)_2$ 및 C-S-H와 황산이 반응하여 생성된 석고의 연화 및 팽창작용이 성능저하를 일으키는 가장 큰 원인으로 판단된다.

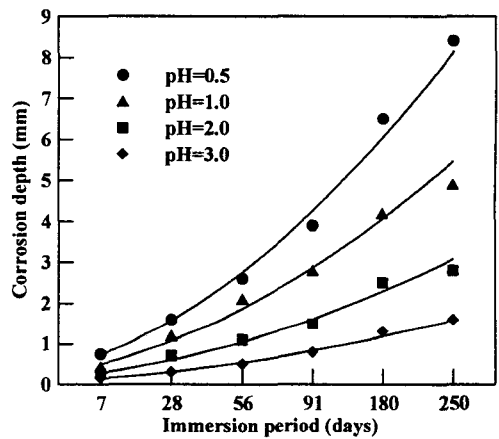


그림 2 4종류 황산용액에 침지한 OPC 모르타르의 침식깊이

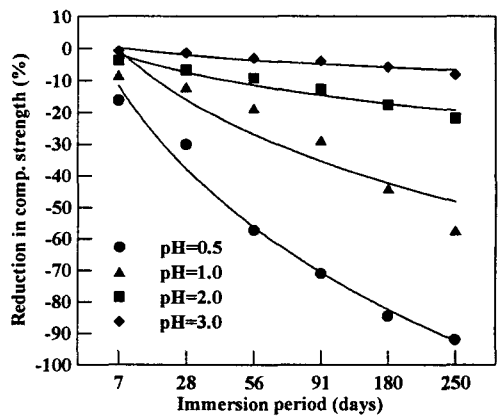


그림 3 4종류 황산용액에 침지한 OPC 모르타르의 압축강도 감소율

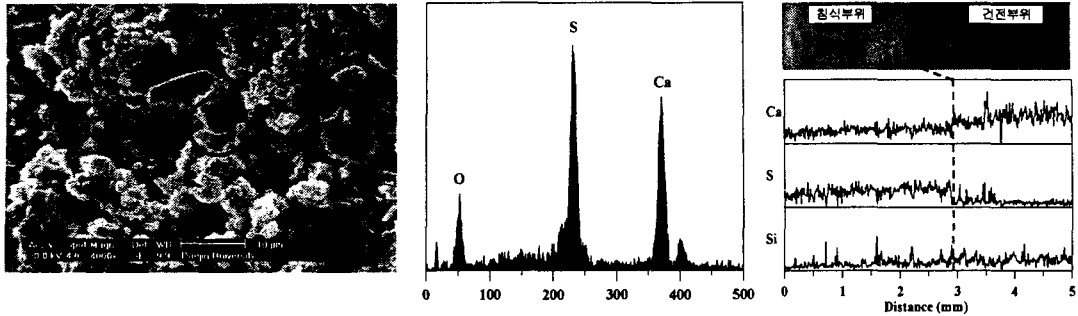


그림 4 pH 0.5 황산용액에 침지한 OPC 시멘트 페이스트의 SEM 및 EDS분석

5. 황산 침식을 받는 시멘트 경화체의 성능 평가 예측

황산 침식을 받는 시멘트 경화체의 성능 평가 예측 모델로써 시멘트 경화체가 침지된 시간의 함수와 황산 농도에 대한 함수를 적용하여 $d = k \cdot t^n \cdot p^m$ 으로 제안하였다. 여기서, d : 시멘트 경화체의 침식 깊이, t : 황산용액에 침지된 시간, p : 황산용액의 pH, k : 시멘트 경화체의 특성 및 노출환경을 고려한 계수, n : 시간에 대한 지수, m : 재령에 대한 지수이다.

황산용액의 pH를 4단계로 달리하여 침지재령 250일까지 모르타르의 침식 깊이를 측정된 결과와 황산 침식을 받는 시멘트 경화체의 재령과 황산 농도에 따른 성능 평가 예측 모델식을 적용하여 정리한 것이 그림 5이다.

이 그림에서 시멘트 경화체의 재령 및 황산 농도에 따른 성능 평가 예측 모델식과 실내 축진 실험결과와 비교·평가한 결과 거의 일치하는 관계를 나타내었다.

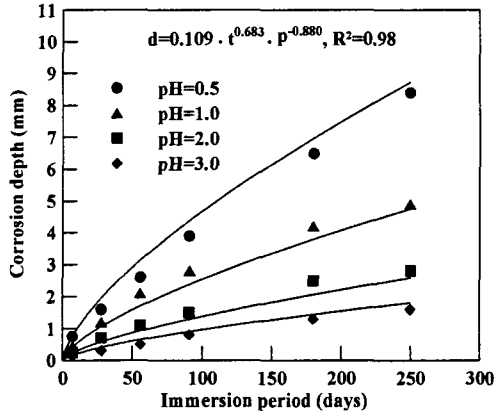


그림 5 4종류 황산용액에 침지한 OPC 모르타르의 성능 평가 예측 모델

6. 결론

- 1) 4종류 황산용액에 침지한 OPC 모르타르의 침식 깊이는 황산용액의 pH가 작을수록 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 시멘트 수화생성물과 황산이 반응하여 칼슘화합물을 분해함과 동시에 석고를 생성하게 되며, 황산의 pH가 낮을수록 수화생성물의 분해 속도가 빠르기 때문이다.
- 2) pH 0.5 황산용액에 침지한 OPC 모르타르의 경우 압축강도 감소율은 재령이 증가하면서 크게 감소하여 침지재령 250일에서 92% 정도를 나타내었으며, 그 이유는 시멘트 수화생성물과 황산이 반응하여 생성된 석고의 연화현상과 수화생성물이 와해되면서 단면이 감소되었기 때문으로 사료된다.
- 3) pH 0.5 황산용액에 180일간 침지한 OPC 시멘트 페이스트의 침식부위 반응생성물 분석한 결과, 주요원소가 Ca 및 S로 석고(gypsum)가 생성되었음을 확인하였으며, 이러한 석고의 생성이 시멘트 경화체의 성능저하를 일으키는 가장 큰 원인으로 판단된다.
- 4) 황산용액의 pH를 4단계로 달리하여 침지재령 250일까지 모르타르의 침식 깊이를 측정된 결과와 황산 침식을 받는 시멘트 경화체의 재령과 황산 농도에 따른 성능 평가 예측 모델식을 적용한 결과 침식깊이는 $d = 0.109 \cdot t^{0.683} \cdot p^{-0.880}$ 로 결정계수 0.98의 좋은 상관관계를 나타내었다.