

# 알칼리 활성화 슬래그 모르타의 내산성

민경산\* · 이승헌 · 황해정

<군산대학교>

## 1. 서 론

1824년에 영국에서 포틀랜드 시멘트가 발명된 후, 지금까지 우리가 살아왔고, 살고 있는 도시는 대부분이 콘크리트 구조물이라 해도 과언이 아닐 정도로 보통 포틀랜드 시멘트가 구조물에 널리 이용되고 있다. 그런데 화학 공장이나 식품 공장과 같은 공업시설, 해양환경, 황산염 토양지역과 온천지역 등 특수한 환경하에서만 문제시되었던 시멘트 구조물의 화학적 침식으로 인한 시멘트 구조의 물리적 특성 변화가 현대의 일반적인 환경하에서도 초래되고 있다.

이 문제는 급속한 산업발전과 더불어 증가되는 환경오염으로 인해 발생되며 산성비 문제나 탄산가스에 의한 콘크리트 수화물의 분해와 하수처리시설이나 하수도에서의 미생물 작용에 의해 생성된 황산 등에 의한 시멘트 구조물의 열화의 발생이 그 구조물의 침식원인이 되고 있다.<sup>1)</sup> 국내의 경우 대부분의 하수도 시설물이 20~30년이 경과됨에 따라 열화현상이 진전되어 구조적인 문제가 야기됨으로써 최근에 이에 대한 국가·사회적 관심이 증대되고 있으며, 산에 대한 높은 저항성을 갖는 시멘트가 현재 여러 목적과 형태로 연구 및 개발되어 계속적으로

보고되는 실정이다.

알칼리 활성화 슬래그(alkali-activated slag)의 구성물질 중 Ca의 양이 적어 산에 대한 저항성이 높아서 알칼리 활성화 슬래그 구조물이 높은 내산성을 나타낸다는 것은 이전의 많은 연구자에 의해 보고되었다.<sup>2) 3) 4)</sup>

따라서 본 연구에서는 슬래그를 이용하여 보다 높은 내산성을 갖는 시멘트 개발을 목적으로 한 기초 연구의 수행이라 할 수 있다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 실험 원료

본 연구에서는 보다 나은 내산성을 위하여 알칼리 활성화 슬래그(Alkali-Activated Slag, 이하 Slag라 칭함) 제조를 위해 고로 수쇄 슬래그 미분말을 사용하였다. 분말도는 한국산업규격 KS F 2563 에 규정된 고로슬래그 미분말 3급(비표면적 4,000~6,000cm<sup>2</sup>/g)인 5,000cm<sup>2</sup>/g을 사용하였으며 밀도는 2.91g/cm<sup>3</sup> 이다. Slag의 내산성을 평가하기 위하여 보통 포틀랜드 시멘트에 비하여 내식성과 내화성이 우수하여 내화물과 긴급공사시 조강시멘트로 사용되는 알루미나 시멘

Table 1. Chemical compositions of raw material

	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	lg. loss
Portland Cement	62.51	21.10	5.13	3.30	2.72	2.73	1.39
Blast Furnace Slag	44.3	33.3	13.3	0.3	5.8	0.2	0.6
Alumina Cement	38	5	40	17	-	-	-

Table 2. Physical properties of raw material

	Density[g/cm <sup>3</sup> ]	Blaine[cm <sup>2</sup> /g]
Portland Cement	3.15	3450
Blast Furnace Slag	2.91	5000
Alumina Cement	3.25	3150

트를 초기 강도(3일 강도) 25MPa 이상을 확보하고, 내산성을 높이고자 슬래그에 5% 치환첨가하여 비교분석 하였다. 본 실험에 사용한 원료 물질의 물리적 성질과 화학조성을 Table 1과 2에 표시하였다. Fig. 1은 Slag와 이에 메타카올린(MK), 플라이애쉬(FA), 알루미나 시멘트(AL)를 5% 치환첨가한 후 1일, 3일, 7일의 압축 강도를 측정한 그래프이다. 그래프에서 보여지듯이 초기 강도(3일강도)가 제일 우수하고, 내산성을 갖는 알루미나 시멘트를 선택적으로 치환첨가하였다.

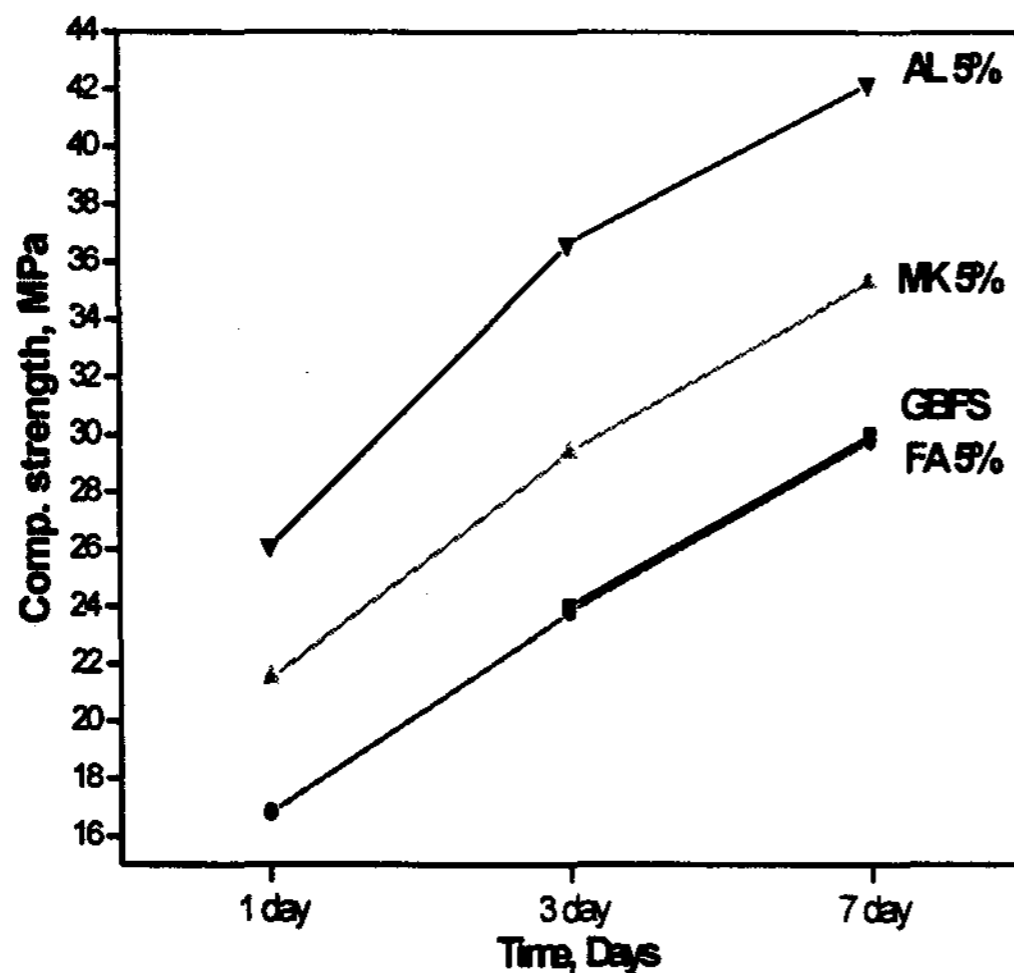


Fig. 1. Compressive strength of alkali-activated slag mortar (FA=fly ash MK=meta-kaolin AL=alumina cement)

Slag는 고로 수쇄 슬래그를 사용 원료로 하고 물과 접촉시에 불투수성 막을 형성하여 경화하지 않기 때문에 자극제인 알카리 활성화제를 사용하였다. 자극제로는 알카리 활성화제를 사용하였고, 이 알카리 활성화제는 NaOH 4몰 용액에 물유리3호를 15% 첨가하여 제조하였다. Table 3는 각 시편의 배합비를 나타낸 것이다.

## 2.2 표면 비교 관찰

Slag 및 AL Slag, OPC 시편을 침식력이 가장 크고, 공업에 많이 이용되고 있으며, 매년 하수중에 증가하여 하수 콘크리트 침식의 큰 비중을 차지하는 황산에 의한 인위적인 침식을 발생시켜 이에 따른 침식 영역을 관찰하였다.<sup>5)</sup>

5%황산수용액에 각 시편별로 3개씩을 침지시켜 시간에 따른 변화 양상을 관찰하기 위해서 7, 28, 56, 91일간 침지시킨 후, 침식면의 변화를 비교관찰 하였다.

## 2.3 중량변화 및 압축강도 측정

날짜별 침지 후에 시편의 중량변화를 측정하였다. 시편에 따라 침식된 면이 침전되어 있으므로, 표면의 침전물을 흐르는 증류수를 이용하여 제거하고 물기를 제거 후, 전자저울을 사용하여 중량을 측정하였다.

Table 3. Mix proportions of specimen

	Blast Furnace Slag	Alumina Cement	Portland Cement	Activator	Binder/sand
Slag	100	-	-	55%	1 : 2
AL Slag	95	5	-	-	-
OPC	-	-	100	-	1 : 2.45

압축 강도는 면적에 영향을 받으므로 시험기에 닿는 양쪽 면적은 평활하게 한 후 압축강도 시험기를 사용하여 측정하였다. 실제 황산에 의해 침식된 시편의 압축 강도를 측정하는 것은 상당한 어려움이 따른다. 압축 강도 시험기에 접촉시키는 측정 시편의 양면이 평활해야 하는데 황산에 의해 침지된 시편의 경우에 침식이 표면에서부터 심하게 발생하여 대부분 평활하지 못하다. 침식이 심하게 발생한 시편의 경우, 표층부의 침식물은 우선 제거하고 연마지를 이용하여 평활하게 폴리싱 한 후 압축 강도를 측정하였다.

## 2.4 침식 깊이 측정

시편의 침지 날짜별 침식 깊이를 측정하기 위하여 시편을 절단하여 표면에서부터의 침식 깊이를 측정하였다. 시편의 한쪽 단면 모체가 나오도록 절단한 후 평활한 절단면에 50% 페놀프탈레인 용액을 분사하고 반응에 의한 색깔변화를 관찰하였다.

pH가 9 이상인 영역은 반응하여 자주빛을 나타내고, pH가 9 이하인 영역은 반응하지 않는다. 50% 페놀프탈레인 용액은 에탄올에 페놀프탈레인을 50% 첨가하여 제조 후 분무기를 사용하여 절단면에 분사하였다. 침식면이 심하게 침전된 경우에는 페놀프탈레인 용액 실험을 실시하지 않고 실험 전 시편 모체의 넓이에서 침식되어 침적된 영역을 제거한 후 측정된 모체의 넓이를 빼주는 형식으로 침식 깊이를 측정하였다.

## 2.5 성분 변화 관찰

시편의 날짜별 침지 후 각 시편의 부식생성물을 X선 회절분석기(X-Ray Diffractometer)를 이용하여 측정하므로써 모르타르의 침식 메커니즘을 분석하였다. 시편의 침식영역만을 선택적으로 채취하여 상온에서 24시간 건조하고 날짜별 침식물의 결정상을 측정하였다. 타겟은 Cu 타겟을 이용하였고 측정 조건은 40kV, 100mA로 5~60도까지 분당 4도로 측정하였다. X선 회절분석기는 MAC·SCIENCE Co. Japan을 사용하였다

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 시각적 침식 특징

OPC 시편의 경우 침식된 표면에서 하얀 겔상의 침적물이 관찰되었고, 침지 시간이 경과함에 따라 계속적인 시편 모체의 침식에 의해 하얀 겔상의 침적물의 양이 많아짐을 관찰하였다.

Slag, AL Slag 시편의 경우 표면에서 침적물 영역은 없었지만 표면이 침식되면서 부피가 팽창되어 열화현상이 발생됨을 관찰하였고, 침지시간이 경과함에 따라 시편의 표면 특히 돌출되어있는 부분에서의 열화현상이 강하게 발생하였다. Fig. 2는 Slag, AL Slag 시편을 28일 양생 후 5%황산수용액에 56일간 침지시킨 후 시편 외관을 비교 관찰한 사진이다.

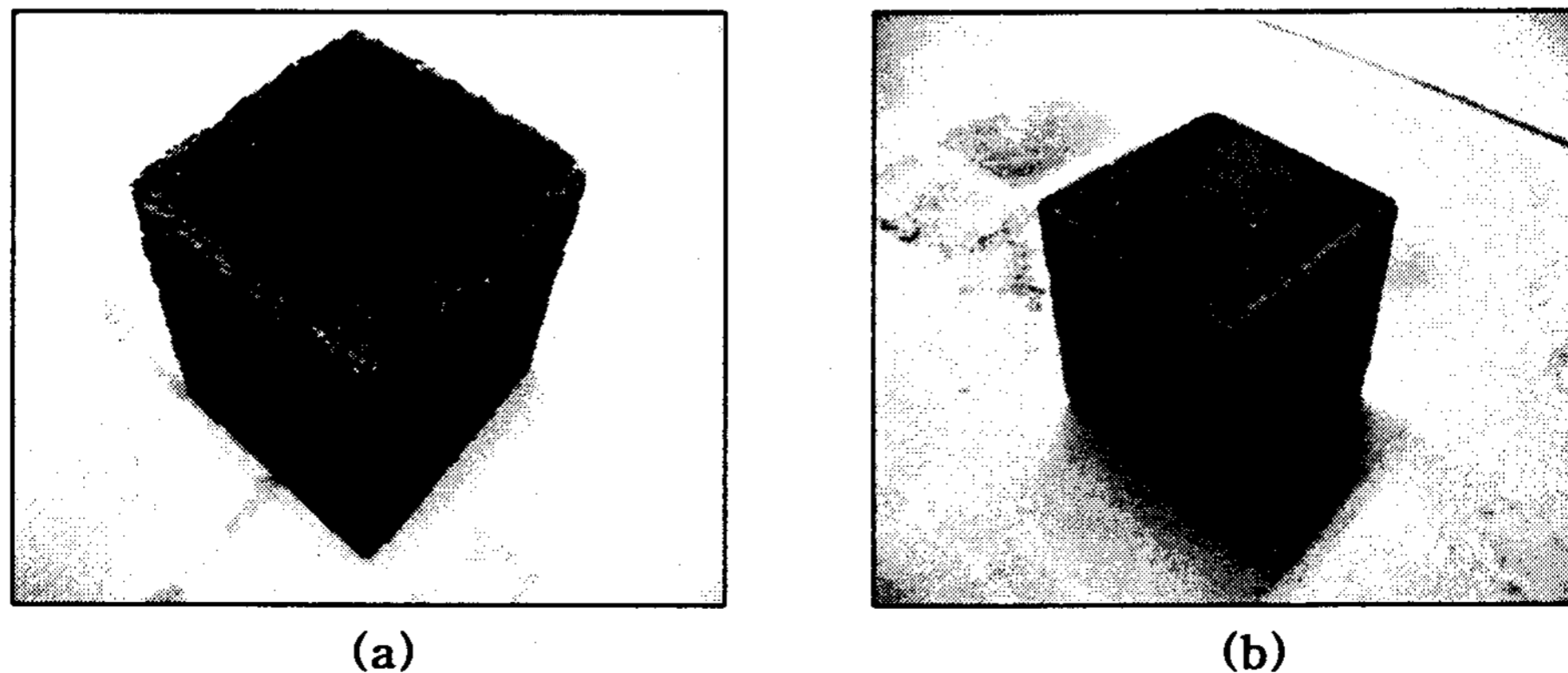


Fig. 2 (a) Slag (c) AL-Slag Mortar specimens exposed to sulphuric acid solution(5%) for 56 days

### 3.2 중량 감소율

시편 표면의 물기를 제거하고 중량을 측정하였으며, 침전이 심한 시편은 표면침식에 의해 발생한 침전물을 흐르는 증류수를 이용하여 제거하고 물기를 제거 후 중량을 측정하였다. OPC 시편은 지속적인 침식 표면의 침적과 표면의 침식에 따른 내부의 모체가 5%황산수용액과 직접적으로 접촉하면서 지속적인 중량 감소를 보였다.

Slag, AL Slag 시편은 침식표면이 침적하지는 않았지만, 침식표면의 부피팽창 의한 중량의 증가를 보였다. Slag 시편이 AL Slag 시편에 비하여 더 높은 중량 증가율을 보였다. Fig. 3은 시편의 종류에 따른 침지 날짜별 중량 감소율을 측정한 그래프이다.

### 3.3 압축 강도 변화

침지 날짜별 모든 시편의 압축 강도가 침식에 의하여 감소되는 양상을 보였다. 특히 OPC 시편의 경우 지속적인 침식면의 침적에 따라 많은 기공과 Crack이 발생하여 압축 강도의 급격한 감소 양상이 두드러졌다. AL Slag 시편은 Slag 시편에 비하여 보다 적은 압축 강도의 감소량을 보였다. Fig. 4는 시편의 종류에 따른 침지

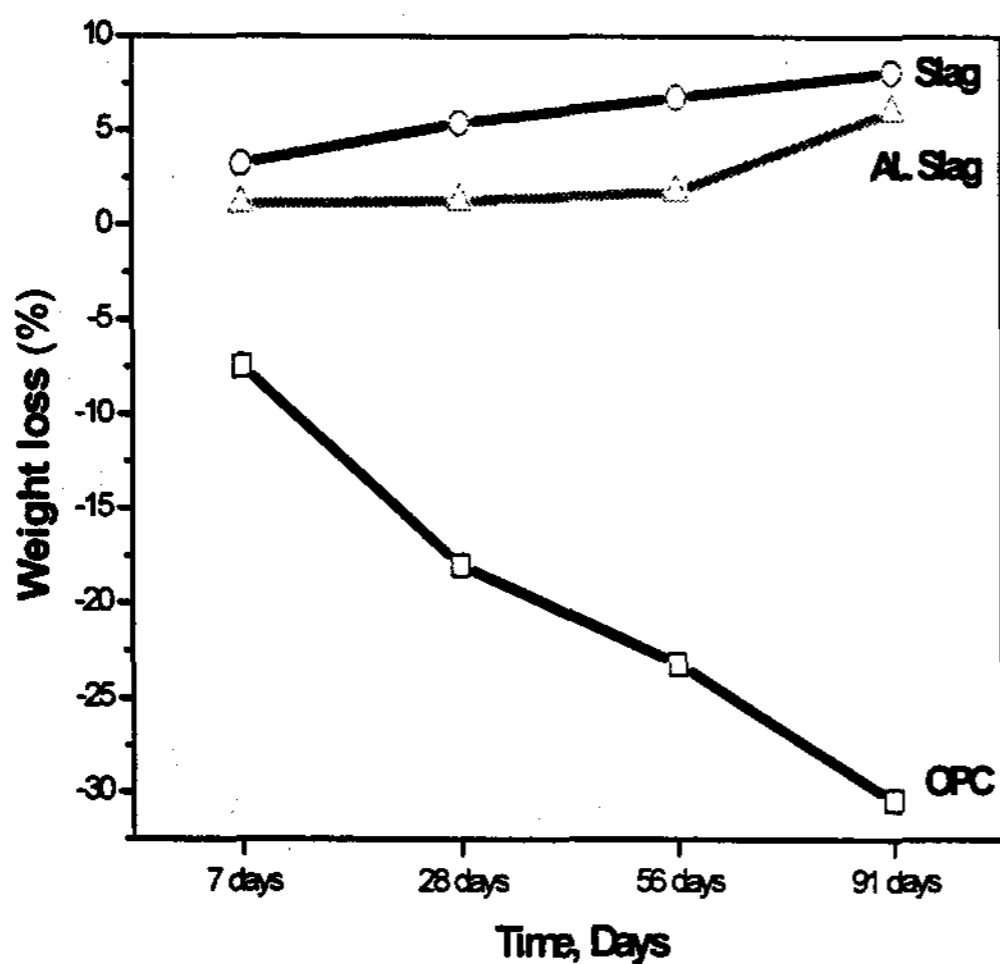


Fig. 3. Weight loss of mortar specimens to sulphuric acid solution(5%) for days

날짜별 압축 강도를 측정한 그래프이다.

압축 강도 측정은 ASTM C 267-97의 Test Method B에 의거하여 실시하였다.

### 3.4 침식 깊이 실험

Fig. 5는 시편을 날짜별로 5%황산수용액에 침지 후에 표면에서부터의 침식 깊이를 측정한 그래프이다. OPC 시편은 침지 시간이 경과함에 따라 침식에 의해 모체가 5%황산수용액과 접촉하여 기공율이 증가하면서 침식률이 가속화되는 양상을 보였다. 침지 7일에는 Slag 시편이 가장 낮은 침지 깊이를 보였지만, 28일이 경과하면서 부터 AL Slag 시편이 가장 낮은 침지 깊이를 보였다. Slag, AL Slag 시편의 경우 침식영역이 침적되는 OPC 시편과 달리 침적현상이 일어나지 않아 침식된 영역이 모체와 5%황산수용액의 접촉을 방해하여 비교적 침식되는 깊이가 적게 생성된다.

### 3.5 성분 변화 관찰

Fig. 6, 7, 8은 OPC, AL Slag, Slag시편을 5% 황산수용액에 날짜별로 침지 후 X선 회절 분석을 측정한 결과 그래프이며 황산에 의하여 침식

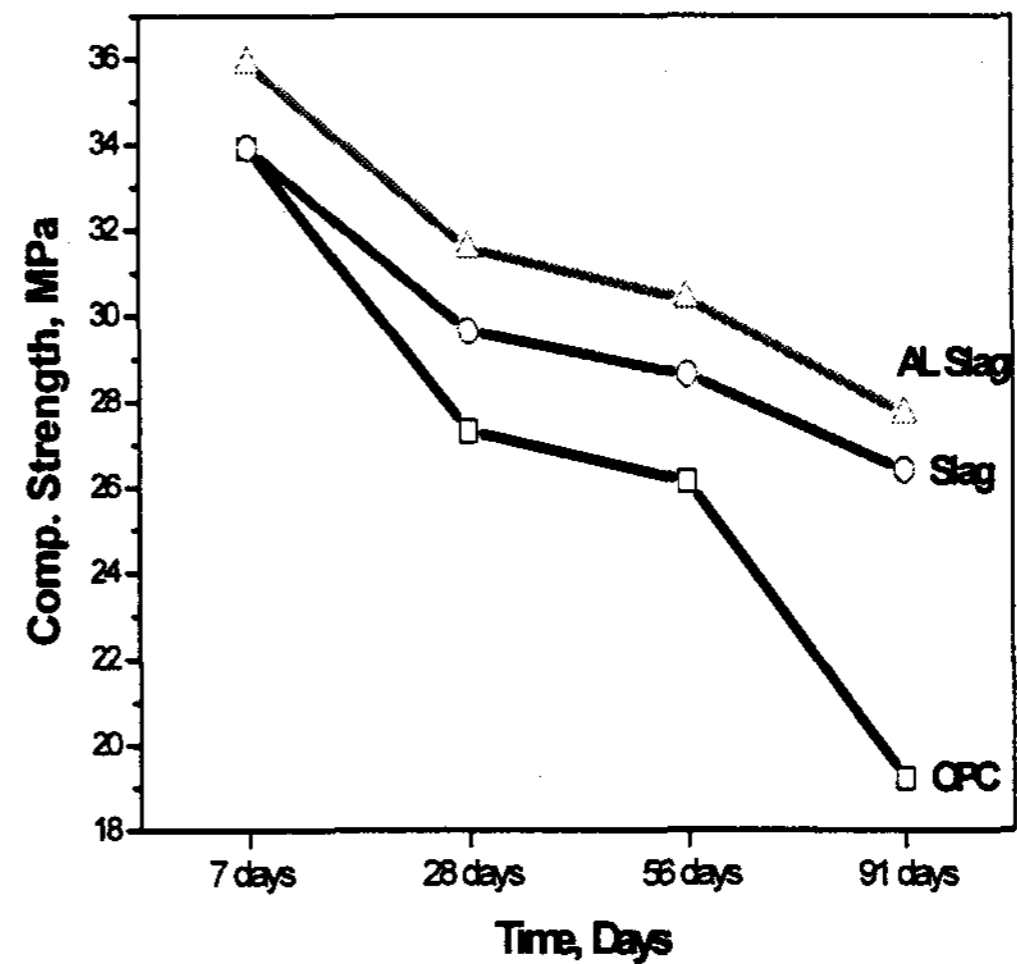


Fig. 4. Compressive strength of mortar specimens to sulphuric acid solution

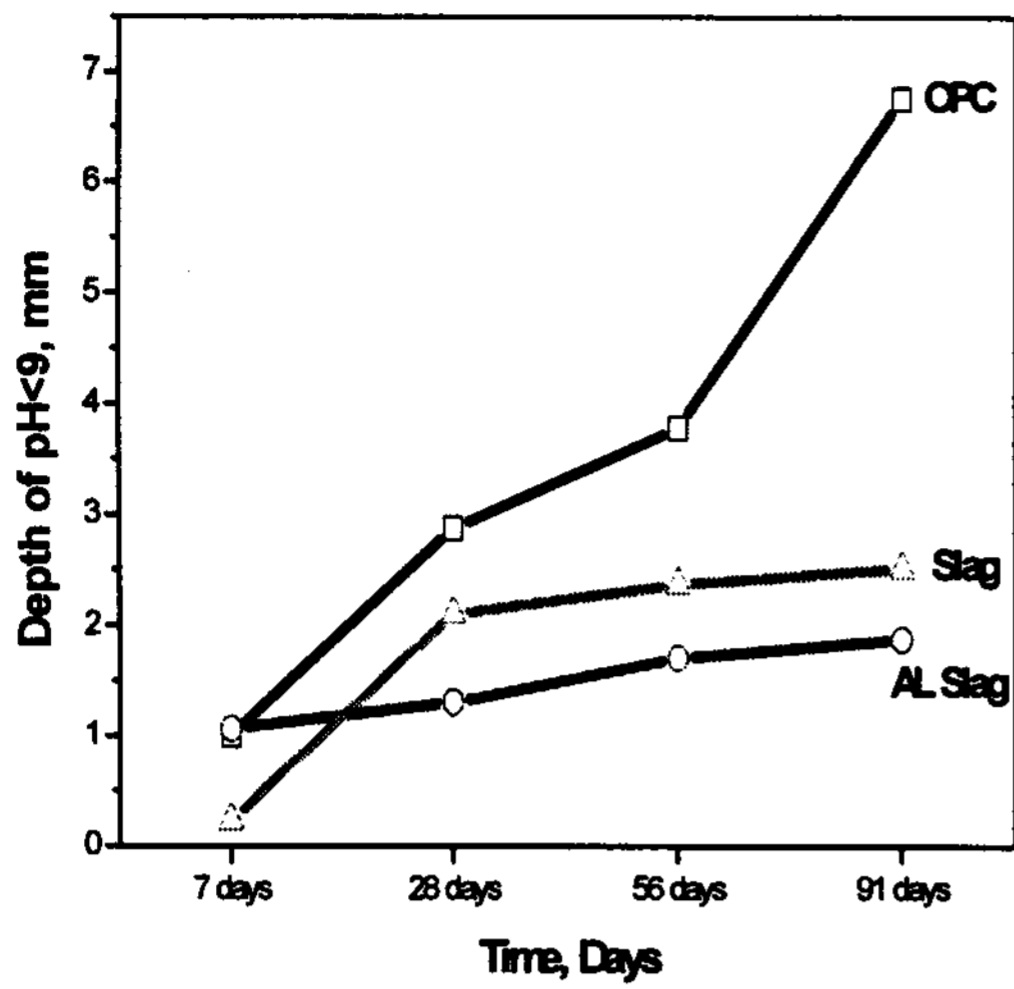


Fig. 5. Evolution of pH in mortar specimens exposed to the sulphuric acid solution (depth of pH below 9)

된 영역을 선택적으로 채취하여 측정하였다.

아래의 회절 그래프는 28일간 침지시킨 후 측정 그래프이며, 중간의 회절 그래프는 56일간 침지, 위의 회절 그래프는 91일간 침지 후 측정된 그래프로써 비교분석 하였다. OPC 시편은 침지 시간이 경과함에 따라 Quartz의 구성양이 줄어들면서 Ettringite의 양도 적어진다. 반면 Gypsum(이수석고)가 생성된다.

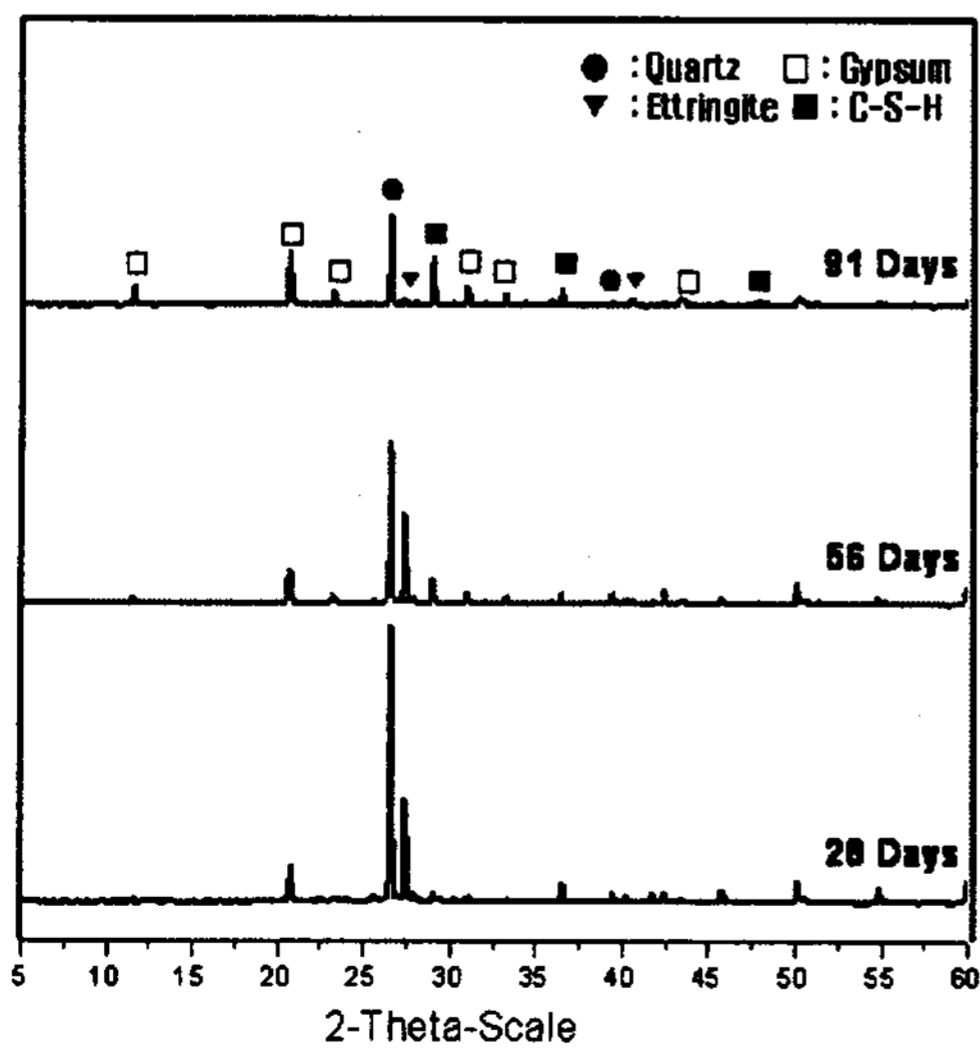


Fig. 6. XRD pattern of OPC exposed to 5% sulfuric solution

Slag 시편은 침지 시간이 경과함에 따라서 Quartz의 구성양은 적어지고, C-S-H와 Gypsum(이수석고)의 구성양은 많아졌다.

AL Slag 시편에서는 Quartz의 구성양이 조금 많아진 것을 제외하고는 차이점을 찾을 수 없었다.

Fig. 9는 침식이 심하게 된 침전물에 대한 시간별 X선 회절 분석을 측정된 결과 그래프로써, OPC 시편의 침식 표면 측정결과와 비교했을때, Quartz의 구성양은 증가하고 Gypsum(이수석고)와 C-S-H의 구성양은 감소하였다.

### 3.6 화학적 거동

보통 포틀랜드 시멘트의 화합물은  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$ 로 구별되며, 순수하지 않고 몇가지 불순성분을 미량 고용하여, 그 성질도 극히 복잡한 상으로 되어있다. 그러면서 시멘트의 수화나 경화의 성질에 중요한 영향을 미친다. 물과의 접촉으로 경화하여 C-S-H,  $Ca(OH)_2$ , Ettringite, Monosulfate 수화물을 생성한다.

수화물들이 5%황산수용액과 반응하여  $Ca^{2+}$ (칼슘이온), 규산 및 알루미나 수화물과  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (이수석고)가 생성되는데,  $Ca^{2+}$ 은 다시 칼슘염으로 용해도에 따라서 침적되거나 산으로 용

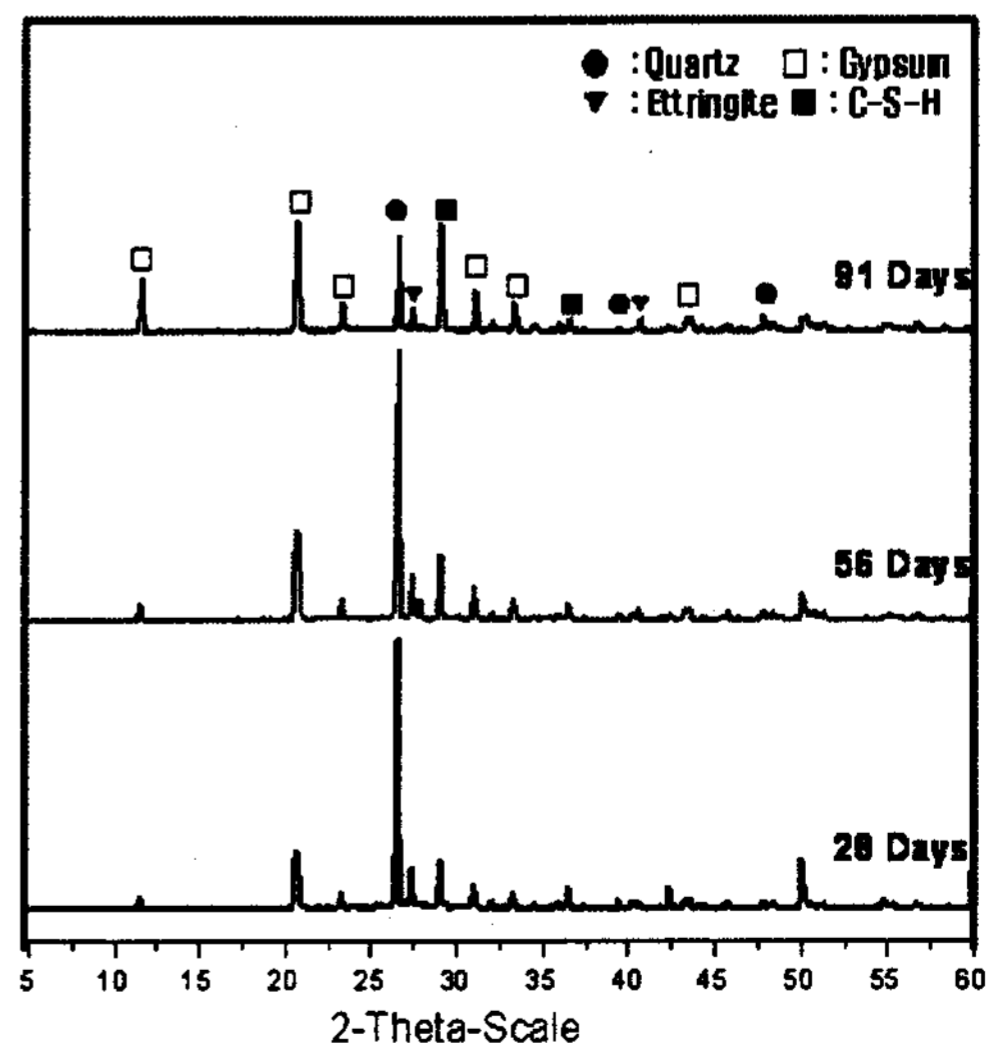


Fig. 7. XRD pattern of Slag exposed to 5% sulfuric solution

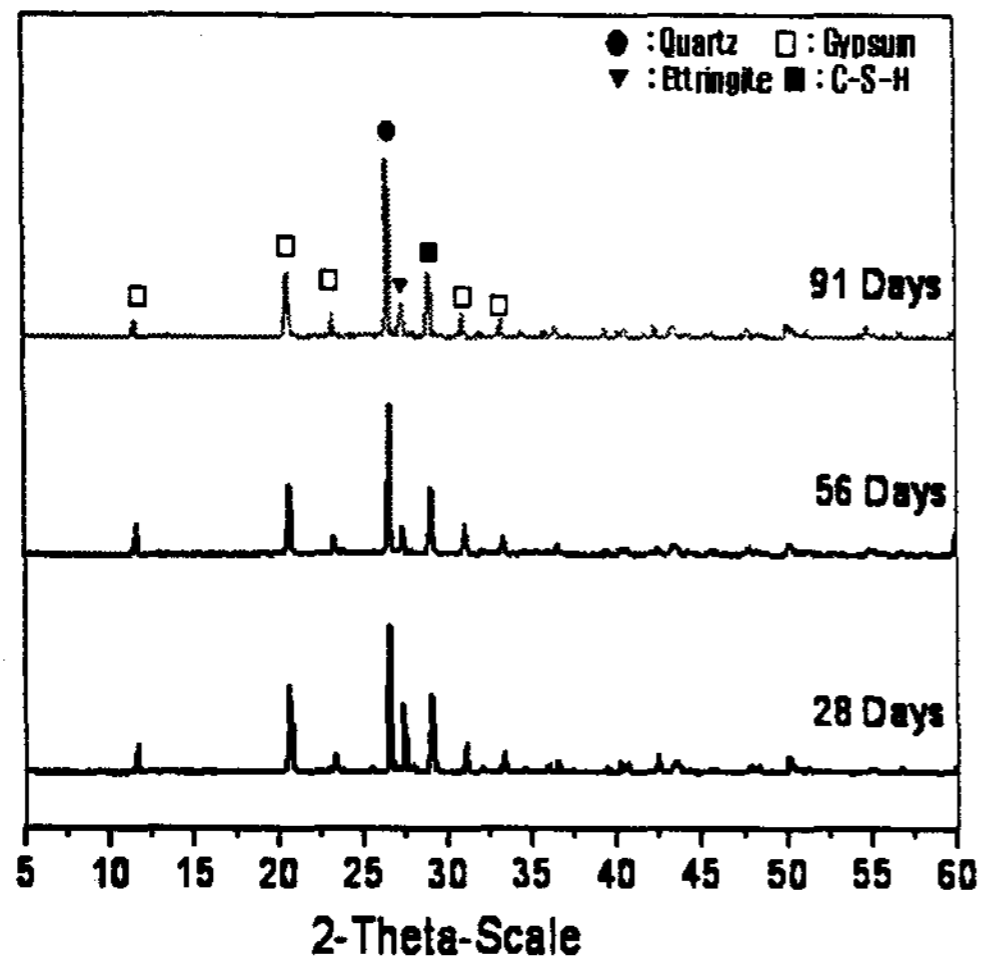


Fig. 8. XRD pattern of AL-Slag exposed to 5% sulfuric solution

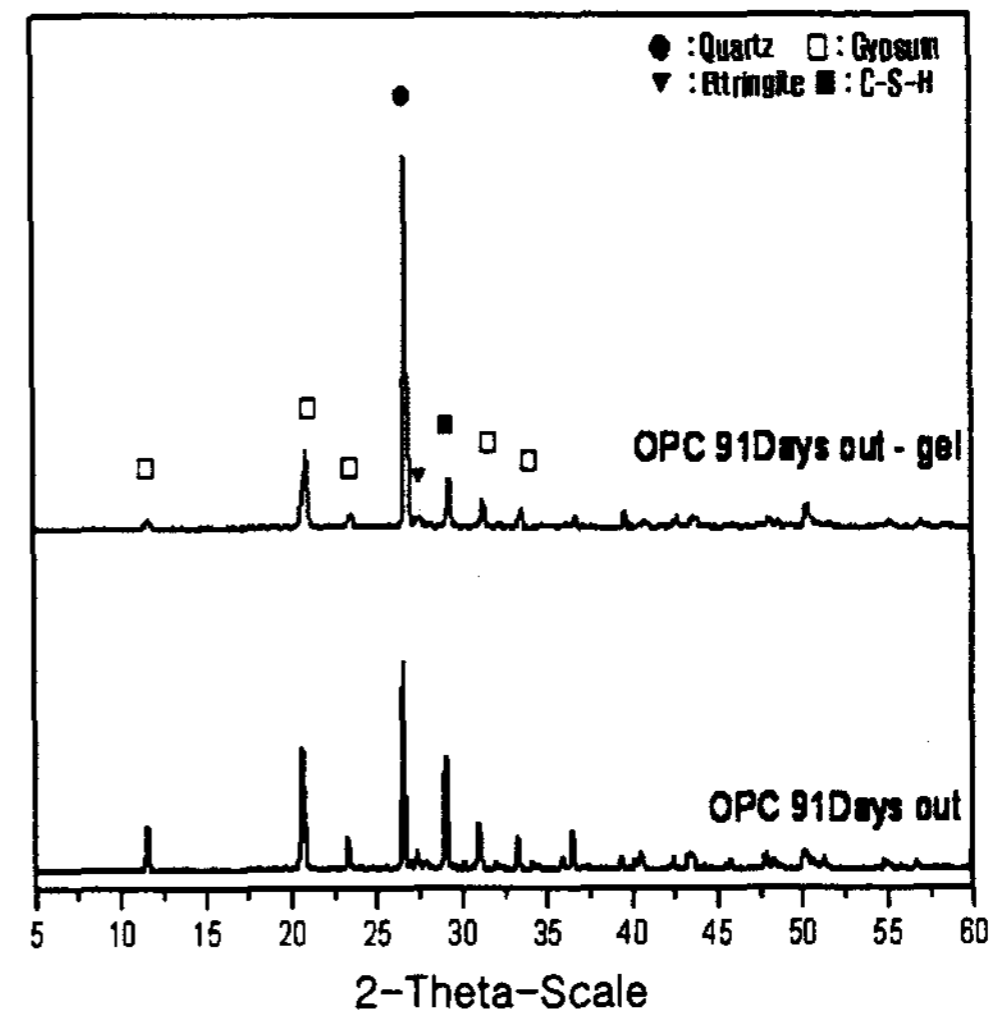


Fig. 9. XRD pattern of soft white to deposits removed

해된다. 또한 규산이나 알루미늄산은 각각 실리카겔이나 알루미늄겔을 생성해 산 용액중에 겔상으로 존재한다.<sup>1)</sup> 따라서 칼슘염의 용해나 침적, 규산이나 알루미늄산이 겔상으로 변화하여 경화체가 결합력을 잃어 침적이 되면서 침지시간별로 지속적인 부피와 압축강도가 감소하는 양상을 보였다.

Slag의 주요 성분은 CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 구성되어 있으며, 강알카리 자극제와의 반응에 의해 경화하면서 C-S-H(1), Ettringite, Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>16</sub>·4H<sub>2</sub>O(Hydrotalcite)가 생성된다.<sup>6)</sup> 이 생성물들이 5%황산수용액과 반응하여 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O(이수석고)와 Ettringite가 생성된다. OPC와 같이 경화체가 약화되지만 결합능력을 잃지 않아 침적현상은 일어나지 않으며 이수석고의 생성으로 인하여 침식 영역의 부피가 팽창하여 열화 및 중량 증가가 발생한다. X선 회절 측정결과로 유추하여 보면 Ettringite는 지속적인 생성과 함께 파괴되면서 그 구성양이 변하지 않음을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구는 슬래그를 이용하여 고품질의 내산성

시멘트 개발을 목적으로 한 기초 연구를 하였으며, 이에 따라 슬래그의 내산성을 평가 실험을 통하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) OPC는 침식에 의해 이수석고가 생성되었고, 용해 및 gel상의 생성에 의해 경화체가 결합력을 잃고 침적 되었다.
- 2) Slag는 gel상의 침적물이 생성되지 않으며, 침식에 의하여 이수석고가 생성되었고, 이에 따른 침식 영역의 부피 팽창에 의해 열화가 발생하였다.
- 3) Slag의 내산성 특성은 Ca<sup>2+</sup>(칼슘이온)의 함유량이 적기 때문이다.
- 4) 5%황산수용액 침지 후 물성 비교시 Slag에 알루미늄 시멘트 5% 치환첨가한 배합이 중량 감소율과 압축 강도 측정결과 면에서 내산성이 가장 우수하게 나타났다.

#### < 참고 문헌 >

1. W. J. Lee, "The Corrosion Appearance of

- Mortar by The Sulfuric-Acid," J. Kor. Concrete Institute, 43-48 (2002)
2. D.M. Roy, G.M. Idorn, "Hydration structure, and properties of blast furnace slag cements, mortars, and concrete," ACI Mater. J. 79 (12), 444-457 (1982)
  3. T. Bakharev, "Resistance of Alkali-Activated Slag Concrete to Acid Attack," Cement and Concrete Research, 33 1607-1611 (2003)
  4. T. Bakharev, J.G. Sanjayan, Y.-B. Cheng, "Sulfate Attack on Alkali-Activated Slag Concrete," Cement and Concrete Research, 32 211-216 (2002)
  5. W. Jiang, M.R. Silsbee, E. Breval, and D.M. Roy, "Alkali Activated Cementitious Materials in Chemically Aggressive Environments," in: K.L. Scrivener, J.F. Young (Eds.), Mechanisms of Chemical Degradation of Cement-Based Systems, E & FN Spon, London, 289-296 (1997)
  6. S.D. Wang, "Hydration Products of Alkali Activated Slag Cement," Cement and Concrete Research, Vol. 25, No. 3 561-571 (1995)