

## Resistance of Alkali Activated Slag Cement Mortar to Sulfuric Acid Attack

Kyung-San Min, Seung-Heun Lee<sup>†</sup>

Department of Material Science & Engineering, Kunsan National University, Kunsan 573-701, Korea  
(Received August 18, 2007; Accepted October 30, 2007)

### 알칼리 활성화 슬래그 시멘트 모르타르의 내황산성

민경산 · 이승헌<sup>†</sup>

군산대학교 신소재공학전공  
(2007년 8월 18일 접수; 2007년 10월 30일 승인)

#### ABSTRACT

The setting time of alkali activated slag cement tends to be much faster than ordinary Portland cement, and its compressive strength had been higher from the 1 day but became lower than that of the cement on the 28 days. According to the results of the surface observation, weight loss, compressed strength, and erosion depth tests on the sulphuric acid solution. It has been drawn that alkali activated slag cement has a higher sulphate resistance than ordinary Portland cement, and in particular, the alkali activated slag cement added 5 wt% alumina cement has little deterioration on the sulphuric acid solution. The reason why the alkali activated slag cement has higher sulphate resistance than other hardened cement pastes is that it has no  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  reactive to sulphate ion, and there is little  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  production causing volume expansion, unlike other pastes. And it is supposed that  $\text{Al}(\text{OH})_3$  hydrates with high sulphate resistance, which is produced by adding the alumina cement increases the sulfate resistance.

**Key words :** Alkali activated slag cement, Sulphate resistance, Alumina cement, Cement

#### 1. 서 론

1824년에 영국에서 포틀랜드 시멘트가 발명된 후, 시멘트는 그 동안 고층 구조물, 도로, 교량, 항만 시설 등 사회간접자본시설의 구축에 널리 이용되고 있다. 그러나 최근 도시주민생활에서 없어서는 안 될 주요한 사회간접자본시설인 하수도 및 하수처리시설의 시멘트기반 콘크리트 구조물에 대한 부식열화는 현재 세계 각국에서 급속히 진행되고 있다.<sup>1)</sup> 콘크리트 구조물이 반영구적인 것으로 인식되고 있으나 황화수소 등의 황산 화합물이 다량으로 존재하고 있는 하수시설 및 복개 구조물 등의 환경에서는 사용 수명이 급속히 단축되고, 콘크리트의 부식에 의해 도로가 함몰되는 사례도 보고되는 등 시민생활에 큰 위험성을 내재하고 있다.<sup>2)</sup> 또한 이러한 구조물은 습윤상태가 대부분으로 보수공사를 실시하여도 보수부분에 대한 재열화가 발생하는 사례가 많다.

일반적으로 하수처리시설이나 하수도 등에서 미생물의 작용에 의해 생성된 황산 등에 의한 시멘트 구조물의 열화의 발생이 그 구조물의 침식원인이 되고 있다.<sup>2)</sup> 따라서 국내의 경우 대부분의 하수도 시설물이 20-30년이 경과

뒤에 따라 열화현상이 진전되어 구조적인 문제가 야기됨으로써 최근에 이에 대한 사회적 관심이 증대되고 있다. 이에 발맞추어 산에 대한 높은 저항성을 갖는 시멘트가 현재 연구 및 개발되고 있다.<sup>3-6)</sup>

고로 수쇄 슬래그에 적절한 알칼리 자극제를 첨가하여 제조한 알칼리 활성화 슬래그 시멘트는 치밀성이 높고, 수밀성이 있으며 동결융해저항성, 열 저항성, 부식이나 풍화저항성, 내화학적, 저수축성 등의 우수한 특성을 갖는 것으로 보고되고 있다.<sup>7,8)</sup> 또한 생산에 소요되는 에너지는 포틀랜드 시멘트의 제조에 비하여 훨씬 적을 뿐 아니라 제철과정에서 발생하는 산업부산물을 자원으로 이용할 수 있으므로 잠재적 고부가가치를 갖고 있는 결합재라 할 수 있다. 알칼리 활성화 슬래그 시멘트는 보통 포틀랜드 시멘트에 비하여 구성물질 내의 칼슘의 양이 적어 산에 대한 저항성이 매우 높은 것으로 보고되고 있다.<sup>5,6)</sup>

본 연구에서는 제철소 부산물인 고로 수쇄 슬래그를 이용하여 보다 높은 내산성을 갖는 시멘트 개발을 목적으로 알칼리 활성화 시킨 고로 수쇄 슬래그 모르타르의 내산성에 대해서 검토하였다.

#### 2. 실험 방법

##### 2.1. 출발 물질

<sup>†</sup>Corresponding author : Seung-Heun Lee  
E-mail : shlee@kunsan.ac.kr  
Tel : +82-63-469-4733 Fax : +82-63-469-4731

Table 1. Chemical and Physical Properties of Raw Material

Type	Item	Oxide composition (%)						Setting time		Blaine (g/cm <sup>2</sup> )	Specific gravity	
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Initial (min)			Final (hr:min)
Ordinary portland cement		21.10	5.13	3.30	65.51	2.72	2.73	-	3:40	6:40	3450	3.15
Blast furnace slag		33.6	14.5	0.75	43.5	5.2	1.4	0.77	40	2:20	5000	2.91
Alumina cement		5	40	17	38	-	-	-	40	2:05	3150	3.25

Table 2. Mix Proportions of Specimen

	Blast furnace slag	Alumina cement	Ordinary portland cement	Activator	Binder/Sand
Alkali activated slag	100	-	-	55%	1:2
Alkali activated slag with alumina cement	95	5	-	-	-
Ordinary portland cement	-	-	100	-	1:2.45

고로 수쇄 슬래그 미분말은 광양제철소에서 배출된 고로 수쇄 슬래그를 볼밀로 분쇄하여 Blaine 비표면적 5,000 cm<sup>2</sup>/g으로 제조하였으며, 제조한 고로 수쇄 슬래그 미분말의 밀도는 2.91 g/cm<sup>3</sup>이었다. 알칼리 활성화 슬래그 시멘트의 초기강도를 보수용으로 사용되는 조강시멘트 정도로 맞추기(3일 강도: 25 MPa) 위하여 L사의 알루미나 시멘트를 5 wt% 치환 첨가한 것과 내산성을 비교분석하였다. 또한 알칼리 활성화 슬래그 시멘트와 내산성을 비교하기 위한 보통 포틀랜드 시멘트는 S사의 것을 사용하였다. 본 실험에 사용한 출발 물질의 물리·화학적 성질을 Table 1에 표시하였다. 알칼리 활성화제 용액은 시약급의 NaOH 4몰 용액에 물유리 3호를 15 wt% 첨가하여 제조하였다.

## 2.2. 실험방법

Table 2에 각 시편의 배합비를 나타냈다. 응결시간은 KS L 5102 비이카(Vicat) 장치에 의한 방법, 모르타르의 압축강도는 KS L 5105 시험방법에 준하여 시험하였으며 압축강도는 1, 3, 7, 28일 측정하였다. 내황산성 시험은 모르타르 시험편(결합재/모래=1/2, 알칼리 활성화 용액과 결합재의 비는 0.55)를 5 wt% 황산수용액에 7, 28, 56, 91일간 침지시킨 후, 침식면의 변화, 시편의 중량변화, 압축강도 및 침식 깊이를 측정하였다. 보통 포틀랜드 시멘트 시편은 침식된 면에 침전물이 용출되어 있으므로 증류수를 이용하여 표면의 용출물을 제거한 후 중량을 측정하였다. 압축강도는 면의 평활도에 영향을 받으므로 시험기에 닿는 양쪽 면은 연마지를 사용하여 평활하게 한 후 압축강도를 측정하였다. 침식 깊이는 시편의 한쪽 단면을 절단한 후 절단면에 50 wt% 페놀프탈레인 용액을 분사하여 색깔의 변화가 없는 곳까지의 거리로 하였다. 50 wt% 페놀프탈레인 용액은 에탄올에 페놀프탈레인을 50 wt% 첨

가하여 제조하였다.

각 시편의 부식생성물을 X선 회절분석기(MAC-SCIENCE Co. Japan)를 이용하여 측정하였다. 시편의 침식영역만을 선택적으로 채취하여 상온에서 24시간 건조하고 분쇄하여 날짜별 침식물의 결정상을 동정하였다. 측정 조건은 Cu target을 사용했으며 40 kV, 100 mA로 5-60°까지 4°/min로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 알칼리 활성화 슬래그 시멘트의 기본 특성

알칼리 활성화 슬래그의 응결시간은 Table 1에서 보는 것과 같이 보통 포틀랜드 시멘트 보다 매우 빠른 경향을 보이고 있으며, 초결은 1시간 이내에 응결하고, 종결은 2시간 30분 이내로 초속경 시멘트와 비슷한 응결 특성을 가지고 있다. 알루미나 시멘트를 5 wt% 첨가한 것은 초결은 유사한 값을 나타냈으나 종결은 15분 앞당겨 졌다. 알루미나 시멘트의 응결시간은 포틀랜드 시멘트와 거의 차이가 없으나, 알루미나 시멘트의 수화열은 24시간 발열량이 보통 포틀랜드 시멘트의 1개월 동안의 열량에 상당하고,<sup>9)</sup> 초기 수화물로 형성된 Al(OH)<sub>3</sub>가 슬래그를 자극하여 약간 종결이 앞당겨진 것으로 생각된다.

Fig. 1은 알칼리 활성화 슬래그 모르타르의 압축강도를 나타냈다. 알칼리 활성화 슬래그 시멘트는 1일 강도부터 보통 포틀랜드 시멘트 이상의 강도를 보였으며 알루미나 시멘트를 5 wt% 첨가한 것은 20 MPa 이상의 높은 강도를 나타내고, 재령에 따라 증가하는 경향을 나타냈다. 알루미나 시멘트의 특징은 포틀랜드 시멘트에 비하여 강도의 발현이 매우 빨라서 물과 혼합한 후 6-12시간에 포틀랜드 시멘트의 28일 강도와 같은 정도의 강도에 도달하므로 강도 증진 효과가 나타난 것으로 볼 수 있다.<sup>9)</sup> 28일

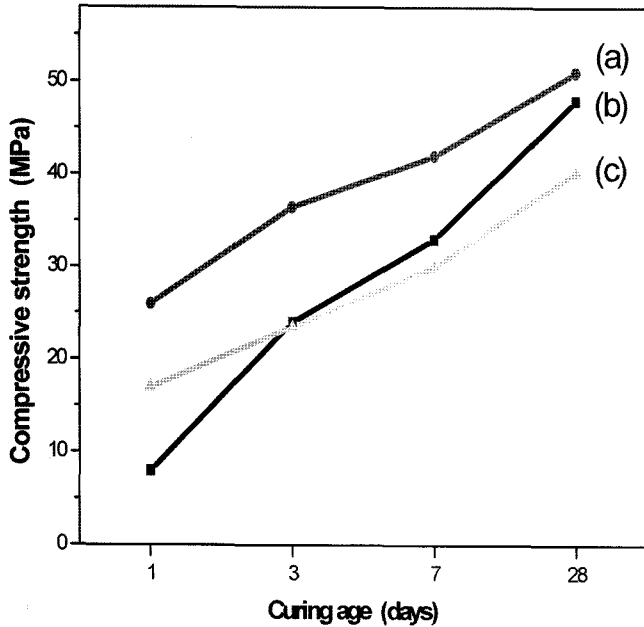


Fig. 1. Compressive strength of alkali activated slag mortar: (a) alkali activated slag with alumina cement, (b) ordinary portland cement, and (c) alkali activated slag cement.

강도에서는 보통 포틀랜드 시멘트의 강도가 알칼리 활성화 슬래그 시멘트의 강도를 추월하였다. 이것은 초기에 급격하게 진행된 슬래그의 수화반응에 의해 치밀하게 생성된 수화물이 슬래그의 입자 주위를 피복하고 있어<sup>6)</sup> 7일 이후의 수화반응 진행이 어렵기 때문으로 생각된다.

Fig. 2는 알칼리 활성화 슬래그 모르타르 및 알루미나 시멘트를 5 wt%를 첨가한 알칼리 활성화 슬래그 모르타

르의 XRD분석 결과이다. 주된 반응생성물은 Ca/Si비가 낮은 C-S-H(I)과 Hydrotalcite가 생성되었다. 재령기간이 길어질수록 피크는 성장하는 경향을 나타내고 있다. 석영은 모르타르 제조 시 사용한 모래의 피크가 검출된 것으로 생각된다.

3.2. 알칼리 활성화 슬래그의 내황산성

Fig. 3은 28일 수중 양생시킨 모르타르 시편을 5 wt% 황산수용액에 56일간 침지 시킨 후 시편 외관을 관찰한 사진이다. 보통 포틀랜드 시멘트 시편의 경우 침식된 표면에 침적된 하얀 용출물이 관찰 되었고, 침지 시간이 길어짐에 따라 지속적인 시편의 열화에 의해 하얀 용출물의 양이 많아지고 용액 속으로 떨어져 나가는 현상이 관찰하였다. 알칼리 활성화 슬래그 모르타르의 경우 표면에서 보통 포틀랜드 시멘트 시편과 같이 침식에 의한 하얀 용출물은 생성되지 않았으나, 표면이 약간 침식되는 열화 현상이 발생하였다. 침지시간이 경과함에 따라 시편 표면, 특히 모서리 부분에서의 열화현상이 강하게 발생하였다. 그러나 알루미나 시멘트를 5 wt% 첨가한 슬래그 모르타르는 외관상의 변화가 거의 없었다. 알루미나 시멘트는 내황산염 포틀랜드 시멘트, 고로 시멘트 보다도 강한 화학적인 저항성을 가지고 있는 것으로 보고되고 있다.<sup>9)</sup> 보통 포틀랜드 시멘트 경화체는 불안정한 수화물인 Ca(OH)<sub>2</sub>를 함유하고 있으나, 알루미나 시멘트 경화체는 안정한 수화물인 Al(OH)<sub>3</sub>를 함유하고 있기 때문에 이러한 결과가 나타난 것으로 추측할 수 있다.<sup>9)</sup>

Fig. 4는 시편의 종류에 따른 침지 날짜별 중량 감소율을 나타낸 그림이다. 시편은 표면의 물기만을 제거하고

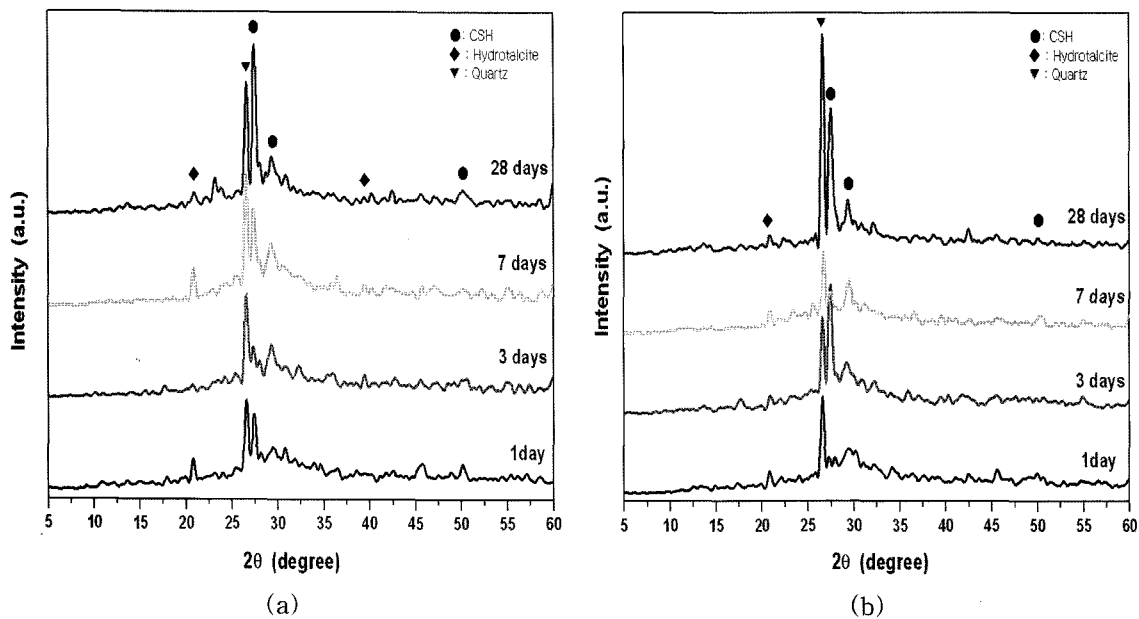


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of hydrated products in alkali activated slag cement systems: (a) alkali activated slag cement, (b) alkali activated slag cement with alumina cement.

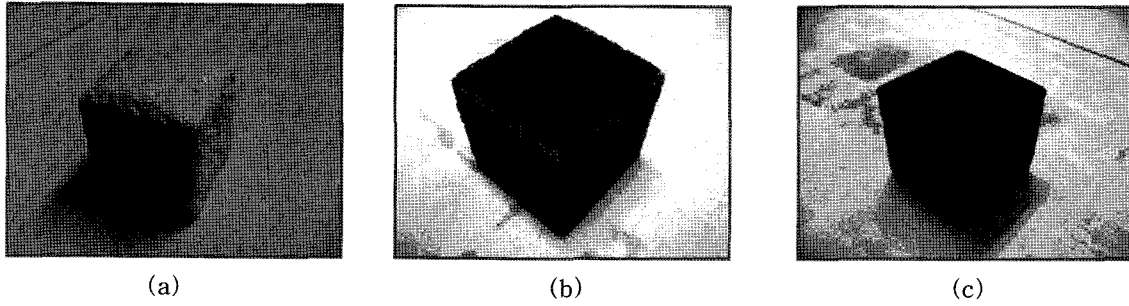


Fig. 3. Mortar specimens exposed to sulphuric acid solution for 56 days: (a) ordinary portland cement, (b) alkali activated slag cement, and (c) alkali activated slag with alumina cement.

중량을 측정하였고, 보통 포틀랜드 시편은 표면침식에 의해 발생한 하얀 용출물을 흐르는 증류수를 이용하여 제거하고 물기를 건조 후 중량을 측정하였다. 보통 포틀랜드 시편은 시간이 경과됨에 따라 계속적인 침식과 하얀 용출물의 생성이 진행되어 지속적인 중량 감소를 보여 91일에서 30 wt%의 중량 감소율을 보였다. 91일 경과된 보통 포틀랜드 시멘트 모르타르에서 채취한 하얀 용출물의 XRD분석 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 동정된 상은 석영, 이수석고, 에트링자이트, C-S-H로 나타났다. 석영은 모르타르에 함유된 모래에서 기인된 것이고, C-S-H는 시멘트 수화의 결과로 나타난 상이다. 황산염의 침식에 의해 생성된 상은 이수석고와 에트링자이트로 다음과 같은 기구에 의해서 황산염에 의한 침식이 발생하여 하얀 용출물이 박리되어 나온 것으로 생각된다. 즉, 시멘트 경화체 내부로  $SO_4^{2-}$  이온이 확산하고 시멘트의 수화에 의해 발생

한  $Ca(OH)_2$ 와 반응하여  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 를 생성함으로써 부피팽창을 일으켜 용출된다. 또한 생성한  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 가 시멘트 수화물인  $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ (모노설페이트)와 반응하여  $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ (에트링자이트)를 생성하여 팽창과괴를 유발한다.<sup>3)</sup>

반면 알칼리 활성화 슬래그 모르타르는 중량의 증가를 보였다. 이것은 슬래그의 내부 속으로 침투한 황산이온, 수산이온과 슬래그 중의 칼슘과 결합하여 이수석고를 생성하고 포틀랜드 시멘트 경화체와 다르게 용출되지 않고 내부에 존재하기 때문인 것으로 생각된다.

알루미나 시멘트를 첨가한 알칼리 활성화 시편은 무침가 시편보다 낮은 중량 증가율을 보였다. 원인으로서는 알루미나 시멘트의 수화로 경화체가 치밀하게 되어 황산이온과 수산이온의 침투가 어렵기 때문으로 추측된다.

Fig. 6은 황산용액 침지 후의 모르타르 압축강도 측정 결과이다. 압축강도 측정은 ASTM C 267-97의 Test Me-

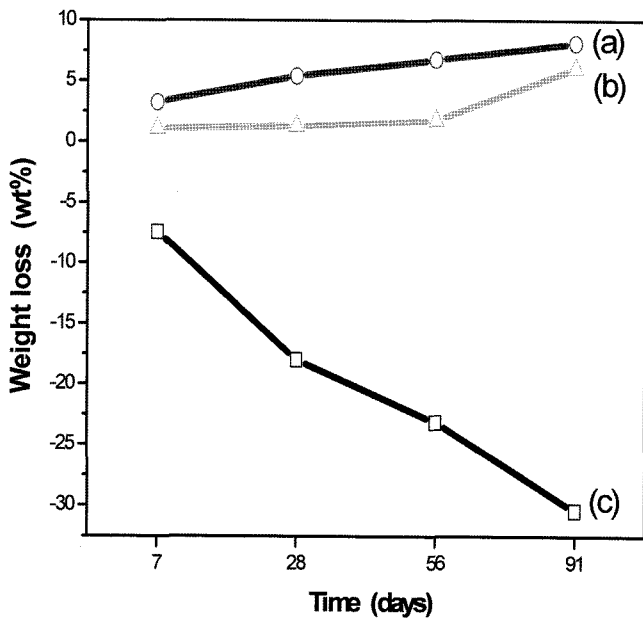


Fig. 4. Weight loss of mortar specimens exposed to sulphuric acid solution: (a) alkali activated slag cement, (b) alkali activated slag with alumina cement, and (c) ordinary portland cement.

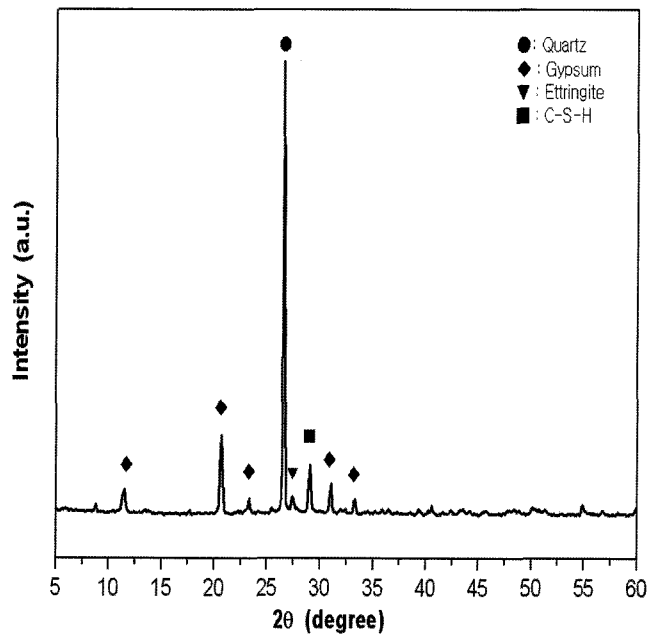


Fig. 5. Elution product from ordinary portland cement mortar exposed to sulphuric acid solution for 91 days.

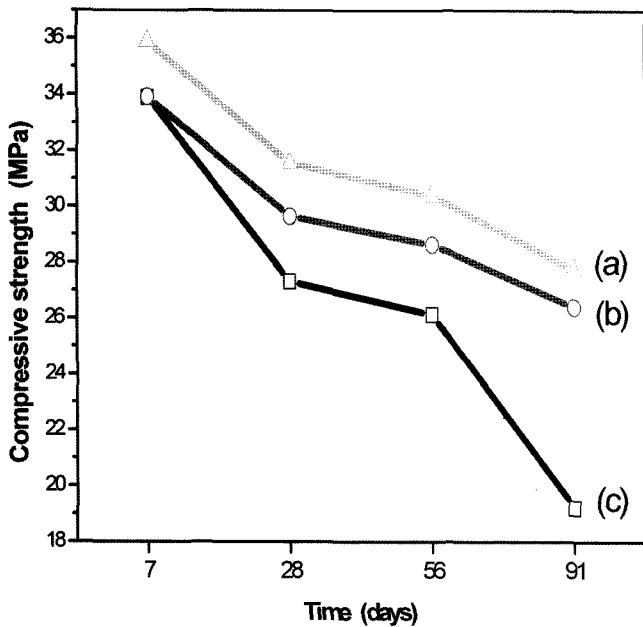


Fig. 6. Compressive strength of mortar specimens exposed to sulphuric acid solution: (a) alkali activated slag with alumina cement, (b) alkali activated slag cement, and (c) ordinary portland cement.

thod B에 의거하여 실시하였다.<sup>10)</sup> 실제 황산에 의해 침식된 시편의 압축 강도를 측정하는 것은 매우 곤란하므로 다음과 같은 방법으로 측정하였다. 압축 강도 시험기에 접촉시키는 측정 시편의 양면이 평활해야 하는데 황산에 의해 침식된 시편의 경우, 표면이 심하게 침식되어 평활하지 못하다. 따라서 표층부의 용출물을 제거하고 난 다음, 연마지를 이용하여 모르타르 면을 평활하게 연마한 후 압축 강도를 측정하였다. 모든 시편의 압축 강도는 침식에 의하여 감소되는 양상을 보였다. 특히 보통 포틀랜드 시멘트 시편의 경우 지속적인 황산에 의한 침식과 하얀 용출물의 용출에 따라 많은 기공과 균열이 발생하여 압축 강도의 급격한 감소 양상을 나타냈다. 알칼리 활성화 슬래그 모르타르는 압축강도의 저하율이 보통 포틀랜드 시멘트 모르타르에 비해 현저히 감소되었으며, 알루미나 시멘트를 첨가한 슬래그는 훨씬 적은 압축 강도의 감소량을 나타냈다.

Fig. 7은 모르타르를 5 wt% 황산수용액에 침지 후에 표면에서부터의 침식 깊이를 측정된 결과이다. 침지된 시편을 절단한 후 50 wt% 페놀프탈레인 용액을 분사하여 pH가 9 이상이면 보라색으로 반응하고, pH가 9 이하인 영역은 색상 변화가 없으므로, 색상 변화가 없는 곳은 황산에 의해 침식된 영역으로 간주하였다. 보통 포틀랜드 시편의 경우, 침식 면이 심하게 부식되어서 페놀프탈레인 용액 실험을 실시하지 않고 실험 전 시편 길이에서 실험 후 침식되어 부서부석한 부분을 제거한 시편의 길이를 빼주는 방법으로 침식 깊이를 측정하였다. 보통 포틀랜드

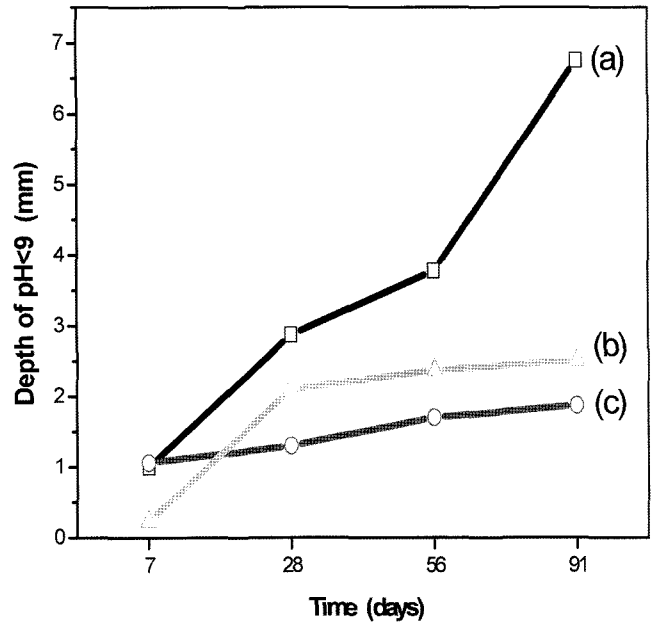


Fig. 7. Evolution of pH in mortar specimens exposed to the sulphuric acid solution (depth of pH below 9): (a) ordinary portland cement, (b) alkali activated slag cement, and (c) alkali activated slag with alumina cement.

시편은 침지 시간이 경과함에 따라 황산의 침투 깊이가 직선적으로 증가하는 경향을 보이나, 알칼리 활성화 슬래그 모르타르는 28일 이후에는 황산의 침투가 거의 이루어지지 않고 있어, 표면으로부터 2 mm 정도까지만 황산의 침투가 일어나는 것으로 나타났다. 한편 알루미나 시멘트 5 wt%를 첨가한 슬래그 모르타르는 7일 이후부터

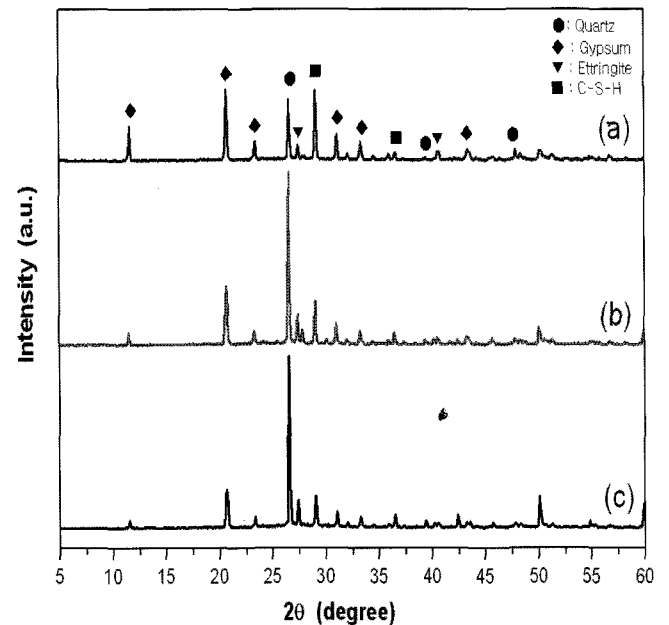


Fig. 8. XRD patterns of alkali activated slag cement mortar exposed to sulfuric acid solution: (a) 91 days, (b) 56 days, and (c) 28 days.

황산의 침투가 거의 이루어지지 않고, 표면으로부터 1 mm 정도까지만 황산의 침투가 발생하였다.

Fig. 8은 알칼리 활성화 슬래그 모르타르의 5 wt% 황산 수용액에 소정기간 동안 침적시킨 후 열화된 표면부분만 칼로 채취한 부분의 XRD분석 결과이다. 동정물은 석영, C-S-H, 이수석고, 에트링자이트로, 석영은 모래에서 기인된 것이고 C-S-H는 슬래그의 수화반응에 의해 발생된 것이다. 황산염의 침식에 의해 생성된 것은 이수석고와 에트링자이트로 침지 시간이 경과됨에 따라 이수석고의 피크는 증가하는 경향을 나타냈으나, 에트링자이트 피크는 감소하는 경향을 나타냈다. 따라서 알칼리 활성화 슬래그의 황산염에 의한 열화는 슬래그 중에 함유한 칼슘성분과 황산이 반응하여 이수석고를 생성하는 반응에 기인한 것으로 추측된다. 그러나 알칼리 활성화 슬래그는 보통 포틀랜드 시멘트와는 다르게  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 함유하고 있지 않아, 극히 표면 일부만 열화가 발생하고 이수석고가 용출되지 않는다. 알루미늄 시멘트를 5 wt% 치환한 알칼리 슬래그 모르타르의 침식된 표면의 XRD분석도 유사한 결과를 나타냈으나, 표면의 극히 일부분만 열화현상이 발생하였다.

#### 4. 결 론

본 연구는 산업부산물인 고로 수쇄 슬래그 미분말을 알칼리 활성화 시킨 모르타르에 대해 황산용액에 대한 내황산성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 알칼리 활성화 슬래그의 응결시간은 보통 포틀랜드 시멘트 보다 매우 빠른 경향을 보였으며, 압축강도는 1일 강도부터 보통 포틀랜드 시멘트 이상의 강도를 보였으나 28일 강도에서는 보통 포틀랜드 시멘트의 강도보다 낮은 값을 나타냈다.
2. 알칼리 활성화 슬래그는 황산 수용액에 대해 표면관찰, 중량변화, 압축강도, 침식 깊이를 실험한 결과 보통 포틀랜드 시멘트에 비해 내황산성이 우수한 것으로 나타났다. 특히 알루미늄 시멘트를 5 wt% 첨가한 알칼리 활

성화 슬래그는 황산 용액에 대한 열화가 거의 없었다.

3. 알칼리 활성화 슬래그의 황산염에 대한 저항성은 보통 포틀랜드 시멘트 경화체와 비교하여 황산이온과 반응할 수 있는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 존재하지 않아 부피팽창을 유발하는 이수석고의 생성량이 적기 때문이다. 알루미늄 시멘트의 첨가는 내산성이 있는 수화물인  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 생성으로 내황산성이 증가되었다.

#### REFERENCES

1. H. M. Song, H. K. Hwang, and J. I. Choa, "Properties of Concrete Pipe by Biochemical Corrosion and Performance Deterioration in Domestic," *J. Kor. Concrete Institute.*, **18** [2] 16-21 (2006).
2. W. J. Lee, "The Corrosion Appearance of Mortar by The Sulfuric Acid," *J. Kor. Concrete Institute.*, 43-8 (2002).
3. T. Bakharev, J. G. Sanjayan, and Y.-B. Cheng, "Resistance of Alkali Activated Slag Concrete to Carbonation," *Cement and Concrete Research.*, **31** 1277-83 (2001).
4. T. Bakharev, "Resistance of Geopolymer Materials to Acid Attack," *Cement and Concrete Research.*, **35** 658-70 (2005).
5. T. Bakharev, J. G. Sanjayan, and Y.-B. Cheng, "Sulfate Attack on Alkali Activated Slag Concrete," *Cement and Concrete Research.*, **32** 211-16 (2002).
6. T. Bakharev, J. G. Sanjayan, and Y.-B. Cheng, "Resistance of Alkali Activated Slag Concrete to Acid Attack," *Cement and Concrete Research.*, **33** 1607-11 (2003).
7. D. Krizan and B. Zivanovic, "Effects of Dosage and Modulus of Water Glass on Early Hydration of Alkali Slag Cement," *Cement and Concrete Research*, **32** 1181-88 (2002).
8. C. T. Song and M. Daimon, "Hydration of Granulated Blast Furnace Slag in the Presence of NaOH(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **17** [3] 61-6 (1980).
9. S. Nagaoka, "Sulphate Resisting and Heat Resisting Cement," *Cement and Concrete*, **535** 71-8 (1991).
10. Standard Test Methods for Chemical Resistance of Mortars, Grouts, and Monolithic Surfacing and Polymer Concretes, C 267-97.