

# 각종 시멘트의 황산에 의한 모르타르의 침식현상에 관한 연구

## A Study on The Corrosion Appearance of Mortar by The Sulfuric-Acid for Some Kinds of Cements

이 응 중<sup>\*</sup> 정 연 식<sup>\*\*</sup> 김 동 석<sup>\*\*\*</sup> 양 승 규<sup>\*\*\*\*</sup> 유 재 상<sup>\*\*\*\*\*</sup> 이 중 열<sup>\*\*\*\*\*</sup>

Lee, Woong Jong Chung, Youn Sik Kim, Dong Seuk Yang, Seung Kyu Ryu, Jae Sang Lee, Jong Ryul

### ABSTRACT

This study presents the results of investigations with the object to determine the resistance to sulfuric acid for some kinds of cements containing 0%~70% of slag powder. The specimen is immersed 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution after the 28th days, is measured chemical analysis, XRD, SEM and etc after the immersed 35th days and is measured the erosion depth after the immersed 168th days.

The results of experiment are founded out that alumina cement containing slag power was excellent at a point of view for the sulfuric acid resistance and the erosion depth was suitable to the evaluated method of the sulfuric acid resistance in the stead of the evaluated method of weight loss.

### 1. 서 론

콘크리트 구조물의 열화기구는 중성화, 염해, 동해, 화학적침식, 알칼리골재반응, 피로, 풍화·노화, 화재 등으로 대별한다. 이중, 화학적 침식은 생활하수 등에 포함된 유기물이 세균에 의해 반응을 일으켜 황산이온이 생성, 이것이 콘크리트를 침식하는 경우와 온천지대 및 산성비 등에 의한 산성물질에 의해 콘크리트가 침식되는 경우 등을 예로 들 수 있다. 따라서 화학적 침식을 받는 구조물은 화학공장과 식품공장 등의 관련구조물, 토양오염 및 온천지대의 지하구조물, 하수도관련 하수관거 및 복개구조물 등이 있다.

화학적 침식의 정의는 "콘크리트가 외부로부터 화학적 작용을 받음으로써 시멘트 경화체를 구성하는 수화생성물이 변질 또는 분해되어 결합능력을 상실한 열화현상"이다. 화학적 침식의 특징은 표면에서 서서히 내부로 진행하며, 침식이 되지 않은 부분의 시멘트 수화물은 본래의 성질을 갖고 있는데 있다. 특히 松下博通<sup>1)</sup>은 침식되지 않은 모르타르부분은 수화물, 조직, 강도 모두가 수중양생한 공시체와 동등하다는 연구결과를 얻었다.

본 연구에서는 시멘트 종류별 산에 의한 침식현상을 분석하고자 하며, 분석방법은 화학적 침식부위의 산 부식생성물을 화학성분 분석, XRD 및 SEM 등의 방법을 통하여 분석하였다. 내산성 평가를 위한 평가방법으로서 침식깊이 측정방법을 적용하였으며, 침식깊이 측정방법에 의하면, 슬래그미분말을 첨가한 시험체의 경우 중량감소를 측정방법은 신중을 기해야 함을 실험을 통하여 확인하였다.

\*정회원, 쌍용양회공업(주) 기술연구소 콘크리트연구실 선임연구원, 공학박사

\*\*정회원, 쌍용양회공업(주) 기술연구소 콘크리트연구실 선임연구원, 공학박사

\*\*\*정회원, 쌍용양회공업(주) 기술연구소 콘크리트연구실 선임연구원

\*\*\*\*정회원, 쌍용양회공업(주) 기술연구소 콘크리트연구실 연구원

\*\*\*\*\*정회원, 쌍용양회공업(주) 기술연구소 콘크리트연구실 실장, 공학박사

\*\*\*\*\*정회원, 쌍용양회공업(주) 기술연구소 소장

## 2. 시멘트 수화물의 산에 의한 침식기구

시멘트의 주요광물은  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$ 이며, 물과 접촉하는 것에 의하여 C-S-H, 수산화칼슘 ( $Ca(OH)_2$ ), C-A-H, 에트린자이트, 모노설페이트 등의 수화물이 생성된다. 이러한 수화물은 산과 반응하여 칼슘이온( $Ca^{2+}$ ), 규산 및 알루미나 수화물과 이수석고( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ )가 생성되는데(표 1), 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. 표 1은 시멘트 수화물이 산과 반응하여 생성된 분해생성물을 정리한 것이며, 분석에 의해 평가할 수 있는 분해생성물은 실리카겔, 알루미나겔, 이수석고의 형태로 나타남을 알 수 있다.

표 1. 시멘트수화물의 산에 의한 분해 생성물

시멘트수화물	산	분해생성물
$Ca(OH)_2$	$+ 2H^+ \Rightarrow$	$Ca^{2+} + H_2O$
$3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$	$+ 6H^+ \Rightarrow$	$3Ca^{2+} + 2(SiO_2 \cdot nH_2O) + (3-2n)H_2O$
$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$	$+ 6H^+ \Rightarrow$	$3Ca^{2+} + Al_2O_3 \cdot nH_2O + 3(CaSO_4 \cdot 2H_2O) + (29-n)H_2O$
$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$	$+ 6H^+ \Rightarrow$	$3Ca^{2+} + Al_2O_3 \cdot nH_2O + CaSO_4 \cdot 2H_2O + (13-n)H_2O$

## 3. 실험

### 3.1 사용재료

본 연구에서는 산에 의한 침식현상을 분석하기 위해, 1종시멘트(기호 OP), 5종시멘트(기호 TV) 및 알루미나시멘트(기호 AL)을 기본 재료로 하여, 여기에 슬래그미분말을 각각 0%, 30%, 50%, 70%첨가하여 총 12종류의 시멘트를 혼합 조제하였다. 시멘트의 혼합제조현황은 표 2와 같다. 한편 본 실험에 사용된 시멘트 각 원료의 화학성분 및 물리적 성질은 표 3과 같다.

표 2. 시멘트혼합조제 현황

기호	OPC	슬래그미분말	기호	TV	슬래그미분말	기호	AL	슬래그미분말
OPS00	100	0	TVS00	100	0	ALS00	100	0
OPS30	70	30	TVS30	70	30	ALS30	70	30
OPS50	50	50	TVS50	50	50	ALS50	50	50
OPS70	30	70	TVS70	30	70	ALS70	30	70

표 3 시험재료의 화학조성

시료명	Blaine( $cm^2/g$ )	화학조성(%)					
		$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	CaO	MgO	$SO_3$
OPC	3,290	21.22	5.73	3.07	61.29	2.76	2.57
Type V	3,220	22.73	3.69	3.47	63.08	3.16	1.76
Alumina Cement	5,200	0.85	64.3	0.43	34.17	0.98	0.26
슬래그미분말	8,120	29.00	19.40	1.37	42.10	6.60	2.00

### 3.2 공시체 제조 및 실험방법

모르타르의 배합비 및 황산침지 실험방법은 표 4와 같다.

표 4. 모르타르의 배합비 및 실험방법

구분	내용	비고
모르타르의 배합비	C : S = 1 : 2.45, 모래는 주문진 표준사, W/C = 48.5%	
	시험체 : 큐빅(5×5×5cm)폴드	
양생방법	압축강도 : 1일 습기함, 28일 수증양생후 황산침지실험	
황산용액 침지실험 방법	5% 황산용액을 사용하였으며, 5주후에 침식부 및 건전부의 각종 화학분석(SEM, XRD 분석) 실시. 또한 황산용액의 교환주기는 1주일에 한번 실시. 재령 5주후부터 24주까지는 황산용액을 교환하지 않고 장기간 침적후 침식깊이 측정	

## 4. 결과분석

### 4.1 시멘트종류별 침식상태분석

시멘트 종류별 재령 5주후의 모르타르의 침식상태는 사진 1과 같다. 1종 시멘트 및 5종 시멘트의 침식상태는 거의 유사한 패턴을 나타내고 있으나, 알루미늄 시멘트와는 큰 차이를 나타내고 있다. 1종 및 5종시멘트 단독과 여기에 30% 슬래그미분말을 첨가한 경우는 시멘트 수화생성물이 황산과 반응하여 겔성분이 검출되었다. 그러나 다른 시험체에서는 겔성분이 전혀 검출되지 않았다. 1종 및 5종에 슬래그미분말을 50% 및 70%를 첨가한 경우는 겔보기 체적이 팽창하여 모서리부에 균열이 발생한 양상을 나타냈다. 한편 알루미늄 시멘트는 겔성분도, 겔보기 체적팽창도 발생하지 않았다. 알루미늄시멘트 단독(ALS00)

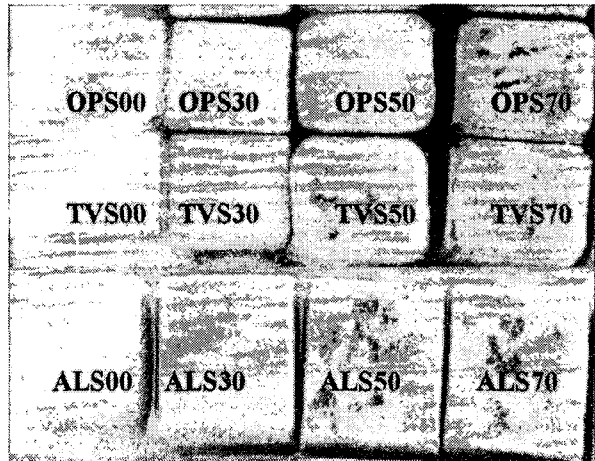


사진 1. 재령 5주후 모르타르의 침식상태

은 겔성분이 검출되지 않았지만, 뚜렷한 체적감소현상이 발생하였고, 알루미늄시멘트에 슬래그미분말을 첨가한 시험체는 체적변화가 거의 발생하지 않은 것으로 나타났다.

### 4.2 산에 의한 침식생성물 분석

#### 4.2.1 건전부 및 침식부의 화학성분 분석결과

황산에 의해 침식되지 않은 시험체 내부의 모르타르에 대한 화학성분결과는 표 5와 같다. 화학성분 중 특히 SO<sub>3</sub>함량은 1%이하로 극히 적은 양을 갖고 있음을 확인할 수 있었다. 그러나 침식된 외부 모르타르에 대한 화학성분결과(표 6참조)는 모두가 2%~16%로 SO<sub>3</sub>함량이 높게 검출되었다. 참고로

OPS00-D, OPS30-D, TVS00-D, TVS30-D 및 ALS00-D의 SO<sub>3</sub>함량이 다른 것에 비해 낮게 측정된 것은 시편내에 침식부위가 얇게 형성되어 샘플링시 건전부의 시료가 혼입되어 영향을 준 것으로 순수 침식부의 SO<sub>3</sub>함량은 다른 시험체와 유사한 10%이상의 함량으로 측정될 것으로 사료된다. 따라서 황산에 의해 시멘트 수화물이 분해 및 변질된 생성물은 SO<sub>3</sub> 특성치로 확인 가능함을 본 연구결과로부터 알 수 있었으며, 이 특성치는 시멘트의 종류에 따른 영향을 받지 않을 것으로 사료된다.

표 5. 침식되지 않은 시험체 내부 모르타르에 대한 화학성분 분석결과(%)

시료명	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SO <sub>3</sub>	L.O.I	시료명	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SO <sub>3</sub>	L.O.I
OPS00-G	70.68	5.83	9.79	0.64	8.98	OPS70-G	72.46	7.33	7.41	0.68	8.36
TVS00-G	69.68	6.16	11.13	0.54	8.39	TVS70-G	69.59	8.16	8.30	0.59	9.39
ALS00-G	57.03	21.14	5.90	0.25	12.26	ALS70-G	60.37	17.68	6.40	0.42	11.37

표 6. 침식된 시험체 외부 모르타르에 대한 화학성분 분석결과(%)

시료명	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SO <sub>3</sub>	L.O.I	시료명	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SO <sub>3</sub>	L.O.I
OPS00-D	70.20	5.68	9.28	2.06	9.05	OPS50-D	60.93	3.91	6.52	16.03	10.43
TVS00-D	68.32	4.93	6.84	3.70	13.89	TVS50-D	57.96	4.98	7.72	16.01	10.99
ALS00-D	57.21	19.02	5.94	2.42	11.88	ALS50-D	64.48	6.48	5.81	12.04	7.81
OPS30-D	69.68	6.24	8.32	2.66	9.40	OPS70-D	62.79	4.04	6.02	14.93	9.93
TVS30-D	67.49	6.56	9.49	3.16	9.66	TVS70-D	59.33	5.12	7.11	14.95	10.91
ALS30-D	64.64	6.68	5.80	12.00	7.52	ALS70-D	63.05	6.72	6.26	12.97	7.55

#### 4.2.2 건전부 및 침식부의 XRD 분석결과

그림 1은 황산침지 실험후 침식되지 않은 건전부의 XRD 분석결과이다. 모르타르를 유발분쇄하여 분석한 관계로 주피크는 모래성분으로부터 검출되는 석영, 장석이 주로 나타났고, 1종 및 5종은 수화생성물인 Ca(OH)<sub>2</sub>가 검출되었으나, 알루미나시멘트는 뚜렷한 수화생성물이 검출되지 않았다. 이는 모르타르를 대상으로 한 분석결과의 영향이다. 그림 2는 각종 시멘트에 슬래그 미분말 70%를 첨가한 시편으로 황산침지 실험후 침식을 받는 부위에 대한 XRD분석결과이다. 시멘트의 종류에 관계없이 황산에 의한 침식 생성물은 모

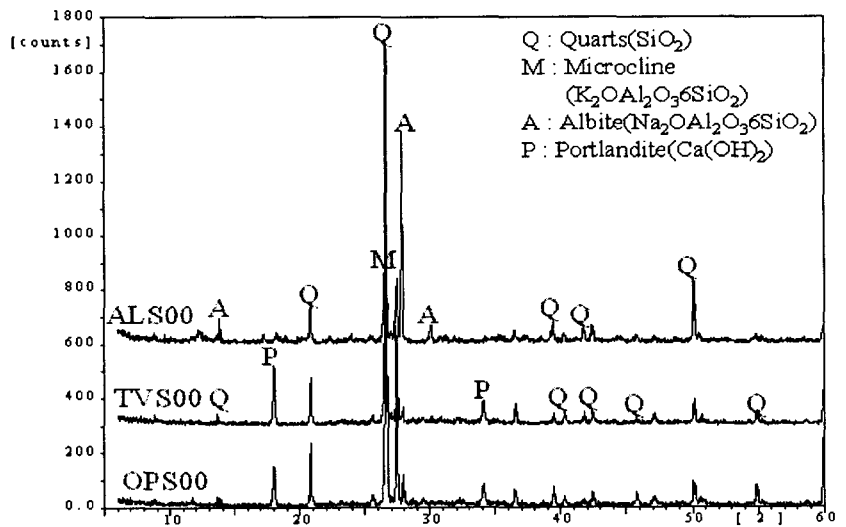


그림 1. 침식되지 않은 모르타르내부의 XRD분석결과

두가 이수석고인 것으로 분석되었다. 또한 이수석고의 피크는 시멘트의 종류에 관계없이 거의 유사하게 분석되었다. 차이점은 모래성분으로부터 나타나는 장석의 피크의 크기가 상이함에 있다.

#### 4.2.3 건전부 및 침식부의 SEM 분석결과

건전부 및 침식부의 시멘트종류별 SEM분석결과는 그림 3과 같다. 황산에 침식되지 않은 건전부는 전형적인 수화생성물을 갖고 있지만, 침식을 받은 부위의 생성물은 모두가 이수석고인 것으로 확인되었다. 또한, EDAX(원소분석기)로 분석한 바에 의하면, 이수석고는 Ca와 S원소가 주성분임을 확인하였다. 따라서, 화학성분분석, XRD, SEM, EDAX 등의 종합분석결과에 의하면 황산에 의한 시멘트 수화물의 분해생성물은 이수석고의 형태로 침적됨을 확인할 수 있었다.

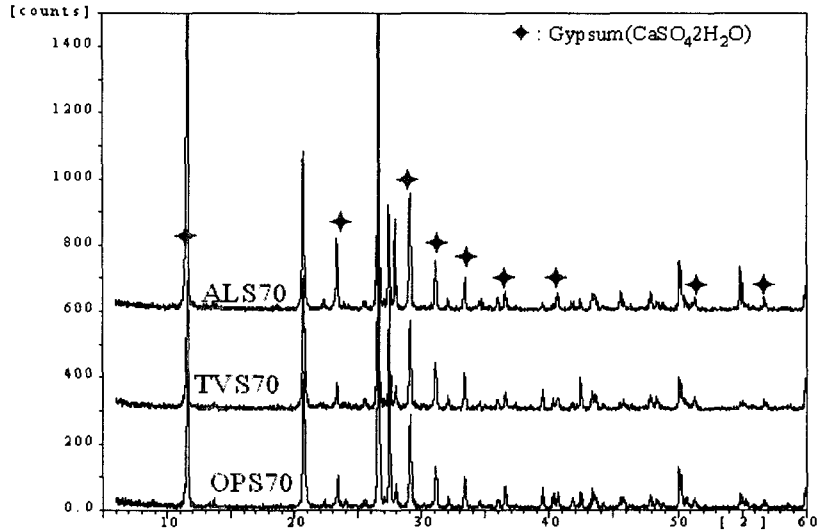


그림 2. 침식된 모르타르 외부의 XRD분석결과

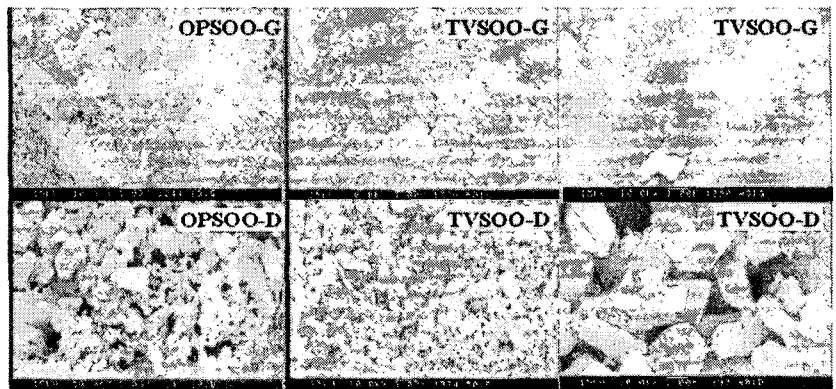


그림 3. 건전부 및 침식부의 수화물의 SEM분석결과

#### 4.3 6개월 장기 황산침지후 평균 침식깊이 측정결과

황산용액에 침적한 상태에서 재령 6개월 이후에 시편을 절단하여 시멘트 종류별 침식깊이를 측정 한 결과는 표 7과 같다. 각종 시멘트에 슬래그미분말 첨가에 따른 평균 침식깊이 및 (겉보기/건전부) 면적비를 그래프는 그림 4 및 5와 같다. 침식깊이 측정결과에 의하면, 알루미나 시멘트에 슬래그첨가한 것이 가장 적은 것으로 분석되었으며, (겉보기/건전부)면적비분석결과에 의해서도 알루미나시멘트에 슬래그를 첨가한 것이 가장 우수한 것으로 분석되었다. (겉보기/건전부)면적비 분석은 중량변화를 측정방법에 의해 얻을 수 없는 정보를 제공함으로써 특히 슬래그 미분말을 첨가한 시편체의 내산성 평가는 중량변화를 측정방법에 의한 평가는 신중을 기해야 할 것으로 판단된다.

표 7.시멘트 종류별 평균침식깊이

	슬래그첨가율 0%			슬래그첨가율 30%			슬래그첨가율 50%			슬래그첨가율 70%		
	OPC	TV	AL	OPC	TV	AL	OPC	TV	AL	OPC	TV	AL
건전부면적	8.21	10.11	9.23	9.23	11.48	15.67	11.07	14.88	16.60	13.38	15.06	16.89
겉보기면적	11.16	11.57	12.70	13.09	15.00	23.70	22.34	25.54	24.47	23.94	26.09	23.97
침식율	0.67	0.60	0.63	0.63	0.54	0.37	0.56	0.40	0.34	0.46	0.40	0.32
평균침식깊이 (cm)	1.07	0.91	0.98	0.98	0.81	0.52	0.84	0.57	0.46	0.67	0.56	0.45
(겉보기/건전부) 면적비	0.36	0.14	0.38	0.42	0.31	0.51	1.02	0.72	0.47	0.79	0.73	0.42

주) 침식율 =  $\frac{25 - \text{건전부면적}}{25}$ , 평균침식깊이 =  $\frac{5 - S}{2}$ ,  $S = \sqrt{\text{건전부면적}}$ , (겉보기/건전부)면적비 =  $\frac{\text{겉보기면적} - \text{건전부면적}}{\text{건전부면적}}$

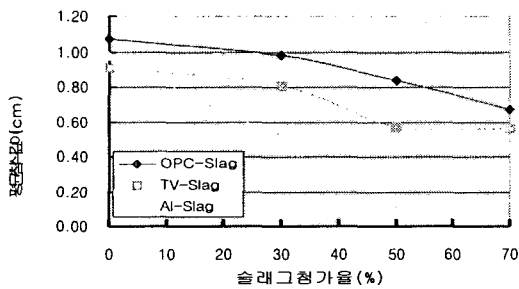


그림 4. 평균 침식깊이

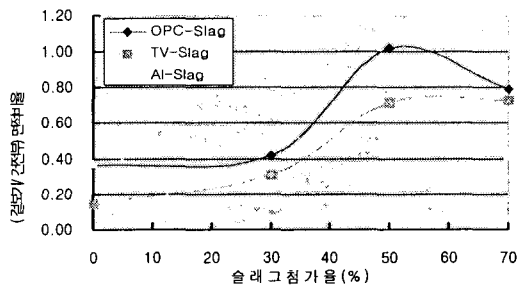


그림 5. (겉보기/건전부) 면적비율

## 5. 결 론

- 1) 각종 시멘트에 슬래그 미분말을 첨가시 황산에 의한 분해생성물을 화학성분분석, XRD, SEM, EDAX분석을 한 결과에 의하면 시멘트 종류에 관계없이 이수석고의 형태로 검출됨을 확인하였다.
- 2) 산에 의한 콘크리트의 침식상태 평가시 SO<sub>3</sub> 특성치를 이용하면, 손쉽게 접근 가능한 방법임을 알 수 있었다.
- 3) 1종, 5종 및 알루미나 시멘트 단독의 황산에 의한 침식은 체적감소의 형태로 침식됨을 확인하였고, 슬래그 미분말 첨가량이 증가함에 따라 침식깊이는 재령에 따라 증가하지만, 겉보기 체적은 감소하는 경향이 적어 중량감소를 측정방법에 의한 내황산성 평가는 신중을 기해야 할 것으로 판단된다.
- 4) 본 실험범위 내에서는 알루미나시멘트에 슬래그 미분말을 첨가한 것이 내황산성에 가장 우수한 것으로 나타났다.



## 참고문헌

1. 松下博通, 近田孝夫, 前田悦孝, “슬래그 고함유 시멘트의 내황산성에 관한 검토”, 시멘트·콘크리트 논문집, No.45, 1991, pp.216~221
2. 콘크리트 진단기술편집위원회, “콘크리트 진단기술 '01[기본편]”, 일본콘크리트공학협회, 2001, pp.49~54.
3. 中 尺 均, “下水道의維持補修の現状と課題”, 콘크리트테크노, (주)시멘트신문사, Vol. 21, No. 2, 2002, pp.43~73.
4. 浅上 修, 五十嵐 秀明, 米田 俊一, “各種 混和材料 添加 モルタル의 耐黄酸性에 關する研究”, 시멘트·콘크리트 논문집, No.51, 1997, pp.642~647.