

황산이온과 결합하는 양이온의 종류에 따른 황산염침식

Sulfate Attack on the Cation Type Accompanying SO_4^{2-}

문한영* 김성수** 정호섭*** 이승태**** 김종필***** 고준호*****
Moon, Han Young Kim, Seong Soo Jung, Ho Seop Lee, Seung Tae Kim, Jong Pil Koh, Joon Ho

ABSTRACT

This paper reports a study carried out to investigate sulfate attack caused by cation type(sodium, magnesium) accompanying SO_4^{2-} ions in sulfate solutions. The sulfate attack of mortar specimens was evaluate using the visual appearance, compressive strength loss and expansion. In addition, at the end of 360 days, the products of sulfate attack and the mechanism of attack were investigated through x-ray diffraction.

1. 서론

최근, 여러 연구자들에 의해 실시된 다양한 황산염침식 환경 하에서 황산염침식을 받은 시멘트 경화체의 성능저하 특성은 황산염의 농도, 황산염 용액의 온도, 황산이온과 결합하고 있는 양이온 및 습도 등 여러 변수와 환경에 따라 상이한 연구 결과들이 제시되고 있다(Al-Amoudi, 2002).

해수, 지하수 및 오폐수 등에 존재하는 황산염 이온은 콘크리트 중의 시멘트 수화물과 반응하여 여러 유해 물질을 생성하게 되며, 이러한 반응생성물의 생성 특성에 따라 콘크리트 구조물의 내구수명은 크게 영향을 받는다. 즉 황산이온은 결합하는 양이온의 종류에 따라 황산마그네슘, 황산나트륨, 황산암모늄 및 황산칼슘과 같은 형태로 존재하게 되며, 이러한 황산염의 용해도 및 반응속도에 의하여 콘크리트의 침식특성 및 성능저하 정도가 상이하게 나타난다.

본 연구에서는 실제 황산염침식이 발생할 수 있는 다양한 환경 여건들을 고려하기 위하여 황산이온과 결합하는 양이온의 종류(황산나트륨 및 황산마그네슘)에 따른 시멘트 경화체의 침식 특성 및 성능저하 정도에 대하여 고찰하였다.

2. 실험개요

2.1 사용재료

(1) 시멘트 : 국내의 S사에서 생산되는 보통포틀랜드시멘트를 사용하였으며, 시멘트의 화학성분 및

* 정회원, 한양대학교 토목공학과 명예교수

** 정회원, 대전대학교 건설시스템공학과 교수

*** 정회원, 한국건설기술연구원 선임연구원

**** 정회원, 군산대학교 토목공학과 교수

***** 정회원, 한양대학교 산업과학연구소 선임연구원

***** 정회원, 대전대학교 토목공학과 석사과정

물리적 성질은 표 1에 나타내었다.

(2) 잔골재 : 비중 2.60, 흡수율 0.80% 및 조립률 2.80인 강모래를 사용하였다.

(3) 고성능감수제 : 주성분이 폴리카르본산계인 Malialim A-20을 결합제 중량에 대하여 1.8% 사용하였다.

표 1. 시멘트의 화학성분 및 물리적 특성

Chemical composition (%)							Physical properties		
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Ig.loss	Specific gravity	Specific surface area (m ² /kg)	
20.2	5.8	3.0	63.3	3.4	2.1	1.2	3.15	312	

2.2 시멘트 경화체의 배합

시멘트 경화체의 배합은 물-시멘트비(W/C)를 45%로 고정시키고, 결합재와 강모래의 중량비는 1:2로 정하였다. 표 2에 모르타르 시험체의 배합을 나타내었다. 모르타르 시험체는 담수에서 압축강도가 20MPa 이상 발현될

표 2. 시멘트의 경화체의 배합

Symbol	W/C	Cement (g)	Water (g)	Sand (g)
OPC	0.45	1000	450	2000

때까지 표준양생을 실시한 후 시험 용액에 각각 침지하여 소요의 재령에서 실험방법에 따라서 평가하였다. 또한 시멘트 페이스트 경화체는 모르타르 시험체와 동일한 시멘트와 배합으로 제조하였다.

2.3 시험용액

시험 용액은 순도 99.5% 특급시약을 사용하여 5% 황산나트륨 용액 및 4.24% 황산마그네슘 용액을 각각 제조하여 사용하였다. 재령이 증가함에 따라 용액이 묽어지는 점을 고려하여 모든 시험 용액은 4주마다 새롭게 제조한 후 교체하여 사용하였다.

2.4 실험방법

황산염 용액에 침지한 모르타르 경화체의 성능저하 상태를 육안으로 평가하기 위하여 외관 변화를 재령별로 조사하였으며, 황산염침식을 받은 모르타르 경화체의 외관상태 및 성능저하 정도를 평가하였다.

담수 및 시험용액에 침지한 모르타르 경화체의 재령별 압축강도를 KS L 5105에 의하여 측정하였으며, 모르타르 공시체의 황산염침식을 평가하기 위한 척도로 시험 용액에 침지한 모르타르 공시체의 압축강도와 담수에 양생한 모르타르 공시체의 압축강도를 측정하여 식 (1)과 같이 강도감소율을 산정하였다.

$$\text{강도감소율}(\%) = \frac{C_w - C_s}{C_w} \times 100 \quad \text{식 (1)}$$

여기서, C_w , C_s : 담수 및 시험용액에 침지한 모르타르 공시체의 압축강도 (MPa)

모르타르 경화체의 길이변화는 ASTM C 1012에 따라 25×25×285 mm의 모르타르 공시체를 제조하여 7일 동안 표준양생을 실시한 후 시험 용액에 침지시킨 모르타르 공시체의 재령별 길이변화를 KS F 2424의 다이얼게이지 방법에 의하여 측정하여 식 (2)로 계산하였다.

$$\Delta L(\%) = \frac{L_t - L_o}{L_o} \times 100 \quad \text{식 (2)}$$

여기서, ΔL : 길이변화율(%), L_t : 침지 후 재령별 모르타르 공시체의 길이, L_o : 침지 전 모르타르 공시체의 길이

페이스트 경화체의 반응생성물 알아보기 위하여 담수 및 시험 용액에 침지한 시료를 대상으로 RINT D/max2500 (Rigaku)을 이용하여 X-ray 회절분석을 실시하였으며, 이때 측정조건은 CuK α (Ni filter) : 30 kV, 20 mA, Scanning Speed : 2°/min., Full Scale : 15,000cps, 2 θ : 5~40°로 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 외관 조사

황산나트륨과 황산마그네슘 용액에 침지한 시멘트 경화체의 황산염침식으로 인한 성능저하를 시각적으로 고찰하기 위하여 각 용액에 360일동안 침지한 모르타르 공시체의 외관상태를 나타낸 것이 그림 1이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 황산이온(SO $_4^{2-}$)과 결합하는 양이온(Na $^+$, Mg $^{2+}$)에 따라 모르타르 경화체의 외관상태가 상이하게 나타남을 알 수 있다. 특히, 황산나트륨 용액에 침지한 경우는 팽창에 기인한 균열이 발생하여 박리와 탈락현상이 두드러지게 발생하였으며, 황산마그네슘 용액에 침지한 경우는 표면의 연화(Softening)현상 및 페이스트가 녹아내리는 현상(Mushy)이 관찰되었다.

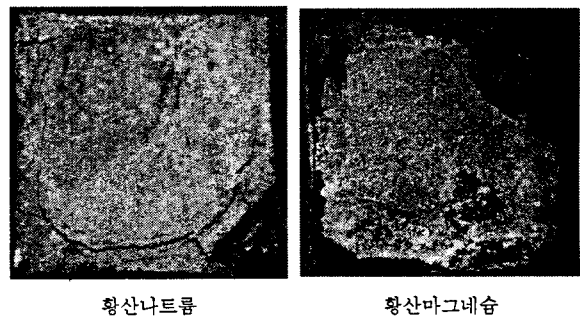


그림 1. 시험용액에 침지한 모르타르 경화체의 외관

3.2 강도감소 및 길이변화

황산이온과 결합하는 양이온의 종류에 따른 황산나트륨 및 황산마그네슘 용액에 침지한 모르타르 경화체의 침지재령 360일에서의 강도감소와 길이변화 관계를 정리하여 나타낸 것이 그림 2이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 모르타르 시험체의 강도감소에 따른 성능저하는 황산마그네슘 용액에 침지한 경우가 더 크게 발생하였으며, 길이변화는 황산나트륨 용액에 침지한 경우가 더 크게 발생하였다. 따라서 황산이온과 결합하고 있는 양이온의 종류에 따라서 모르타르의 성능저하 현상은 서로 상이한 거동을 나타내는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 시멘트 경화체의 수화생성물과 반응하는 황산염 양이온에 따라 각기 다른 반응생성물의 생성에 기인한 탓으로 판단된다. 양이온의 종류에 따라 황산나트륨 용액에서는 팽창을 유발하는 반응

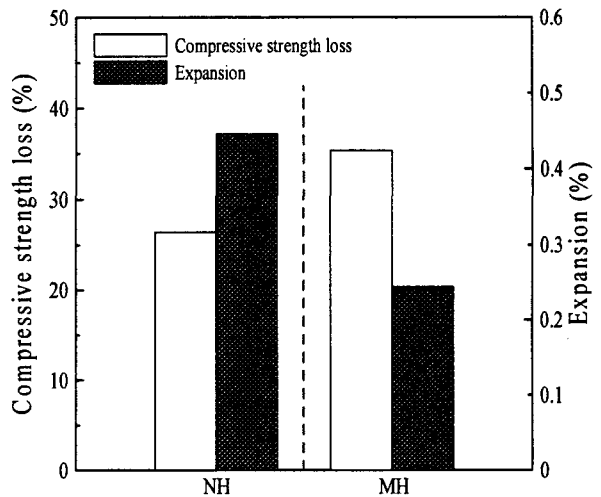


그림 2. 시험용액에 침지한 모르타르 경화체의 강도감소 및 팽창

생성물을 생성시켜 성능저하가 발생하였으며, 황산마그네슘 용액에서는 연화 현상에 따른 점착력 감소와 강도감소에 의한 성능저하가 발생하는 것으로 확인되었다.

3.3 페이스트 경화체의 반응생성물

그림 3은 황산나트륨 및 황산마그네슘 용액에 360일 동안 침지한 시멘트 페이스트 경화체의 반응생성물을 알아보기 위하여 X-ray 회절 분석 결과를 나타낸 것이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 황산나트륨 용액에 침지한 시멘트 페이스트 경화체의 X-ray 회절 분석 결과는 Calcite 피크 이외에 상대적으로 큰 Gypsum 및 Ettringite 피크가 검출됨을 알 수 있었다. 뿐만 아니라 Gypsum 및 Ettringite를 생성하기 위하여 수산화칼슘이 다량으로 반응한 탓으로 Portlandite 피크의 회절 강도는 비교적 작게 나타남을 확인할 수 있었다. 또한

Crammond(2003)의 연구결과와 마찬가지로 황산이온과 탄산칼슘 및 시멘트 페이스트 중 C-S-H의 반응으로 인한 Thaumasite도 관찰할 수 있었다.

한편, 황산마그네슘 용액에 침지한 페이스트 경화체의 경우는 매우 강한 Gypsum 및 불용성의 Brucite 피크가 검출되었으며, Thaumasite 및 Ettringite 피크도 검출되었다. C-S-H의 칼슘이온이 마그네슘이온으로 치환되어 점착력이 상실된 탈석회화 반응에 따른 M-S-H의 생성은 비결정의 형태로 존재하므로 X-ray 회절 분석 결과에서는 나타나지 않았다.

4. 결론

황산이온과 결합하는 양이온의 종류(Na^+ , Mg^{2+})에 따른 시멘트 경화체의 침식 특성 및 성능저하 정도를 평가한 결과, 양이온의 종류에 따라 침식 특성이 상이하게 나타남을 알 수 있었다.

황산나트륨 용액에 침지한 시멘트 경화체의 반응생성물은 Gypsum, Ettringite 및 Thaumasite 피크가 강하게 생성되어 팽창에 따른 성능저하가 크게 발생하였으며, 황산마그네슘 용액에서는 Gypsum 및 불용성의 Brucite와 M-S-H에 따른 연화현상에 따른 점착력 감소와 강도감소에 의한 성능저하가 발생하는 것으로 확인되었다.

감사의 글

이 연구는 건설교통부가 출연하고 한국건설교통기술평가원에서 위탁시행한 2004년도 건설핵심기술연구개발사업(과제번호: 04핵심기술C02-02)의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Al-Amoudi, O. S. B., Attack on plain and blended cement aggressive sulfate environments, Cement and Concrete Composites, Vol. 24, pp. 305-316, 2002.
2. Crammond, N. J., Thaumasite form of sulfate attack in the UK, Cement and Concrete Composite, Vol. 25, pp. 1039-1050, 2003.

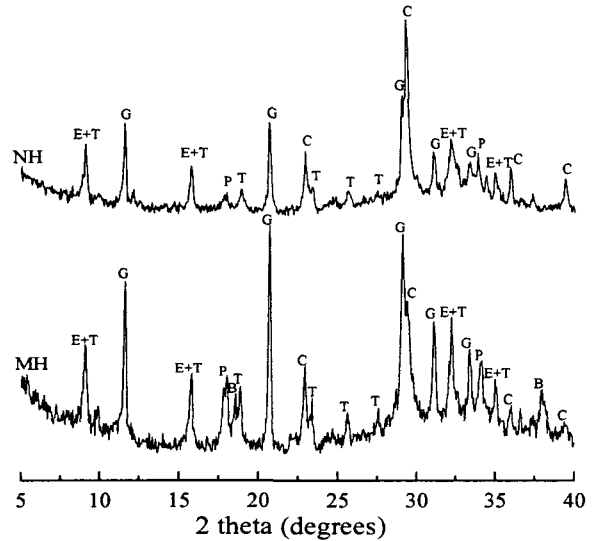


그림 3. 시험용액에 침지한 페이스트 경화체의 X-ray 회절 분석