

알칼리 활성화 결합재의 황산염 침식에 미치는 마그네슘의 영향

박광민^{1*}, 조영근², 라정민³, 김형석⁴

Effects of Magnesium on Sulfate Resistance of Alkali-activated Materials

Kwang-Min Park^{1*}, Young-Keun Cho², Jung-Min Ra³, Hyung-Suk Kim⁴

Abstract: This paper describes the investigation into the durability alkali-activated materials(AAM) mortar and paste samples manufactured using fly-ash(FA) and ground granulated blast furnace slag(GGBFS) exposed to a sulfate environment with different GGBFS replace ratios(30, 50 and 100%), sodium silicate modules(Ms[SiO₂/Na₂O]) 1.0, 1.5 and 2.0). The tests involved immersions into 10% sodium sulfate solution(Na₂SO₄), 10% magnesium sulfate solution(MgSO₄), 10% magnesium nitrate solution(Mg(NO₃)₂) and 5% magnesium nitrate(Mg(NO₃)₂) + 5% sodium sulfate solution + Na₂SO₄). The evolution of compressive strength, weight, length expansion and microstructural observation such as x-ray diffraction were studied. As a results, in case of immersed in Na₂SO₄, Mg(NO₃)₂ and Mg(NO₃)₂+Na₂SO₄ shows increase in long-term strength. However, for samples immersed in MgSO₄, the general observation was that the compressive strength decreased after immersion. The most drastic reduction of compressive strength and expansion of weight and length occurred when GGBFS or Ms ratios were higher. Also, the XRD analysis of samples immersed in magnesium sulfate indicated that expansion of AAM caused by gypsum(CaSO₄ · 2H₂O) and brucite(MgOH). The results showed that, an additional condition Mg²⁺ in which SO₄²⁻ is the presence of a certain concentration, sulfate erosion has to be accelerated.

Keywords: Alkali-activated materials, Ground granulated blast furnace slag, Fly ash, Sulfate attack, Magnesium

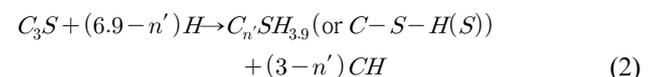
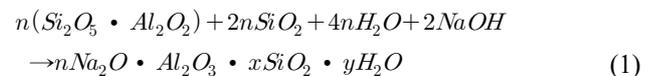
1. 서 론

1.1 연구 배경

국내외적으로 친환경 콘크리트에 대한 사회적 관심이 높아지면서 보통 포틀랜드 시멘트(ordinary Portland cement, OPC)를 대체할 결합재로서 플라이애시(fly ash, FA) 및 고로슬래그 미분말(ground granulated blast furnace slag, GGBFS)을 활용한 알칼리 활성화 결합재(alkali-activated materials, AAM)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

AAM은 알루미늄이나 규산염과 알칼리 용액과의 반응에 의해 응결·경화되는 재료를 말한다. AAM 주재료로 FA를 사용하는 경우에 주된 반응은 식 (1)과 같이 지오폴리머 겔이라고 부르는 알칼리 알루미늄 실리케이트 겔(alkali-luminosilicate gel)이며, AAM 주재료로 GGBFS를 사용하는 경우에는 식 (2)

와 같이 포틀랜드 시멘트 수화생성물과 유사한 구조를 갖는 규산칼슘수화물(calcium silicate hydrates, C-S-H)이 주요 반응 생성물이다.



이러한 AAM은 시멘트의 수화반응물 중 결정 크기가 가장 큰 수산화칼슘(calcium hydroxide, Ca(OH)₂)이 없어서 일반 콘크리트보다 내화학적 등의 내구성이 우수한 것으로 보고되고 있다. 그러나 AAM의 내화학적 중 황산염 저항성은 마그네슘의(magnesium, Mg²⁺)에 존재에 따라서 황산염에 대한 저항성이 다르다는 것을 확인하였다. 따라서 본 연구는 AAM의 황산염 저항성에 미치는 Mg²⁺의 영향을 고찰하고자 한다.

이에 황산나트륨(sodium sulfate, Na₂SO₄) 및 황산마그네슘(magnesium sulfate, MgSO₄) 용액에 AAM 모르타르 및 페이스 트 시료를 침지하여 황산염 저항성 실험을 수행하였다(Table 1의 Task A). 그 결과, Na₂SO₄수용액에서의 저항성은 우수하였

¹정회원, (재)한국건설생활환경시험연구원 주임연구원, 교신저자

²정회원, (재)한국건설생활환경시험연구원 선임연구원

³정회원, (재)한국건설생활환경시험연구원 연구원

⁴정회원, (재)한국건설생활환경시험연구원 연구원

*Corresponding author: kmpark@kcl.re.kr

High-tech construction materials center, Korea Conformity Laboratories, 199, Gasan digital 1-ro, Geumcheon-gu, Seoul 08503, Korea

•본 논문에 대한 토의를 2017년 2월 1일까지 학회로 보내주시면 2017년 3월호에 토론결과를 게재하겠습니다.

다. 그러나, MgSO₄ 수용액에서는 침식에 따른 열화가 나타났으며, 이를 확인하기 위하여 X선 회절분석(X-ray diffraction, XRD) 결과 MgSO₄ 용액 침지에서의 AAM 모르타르의 열화 및 팽창은 gypsum(CaSO₄·2H₂O) 생성에 의한 것으로 확인되었다.

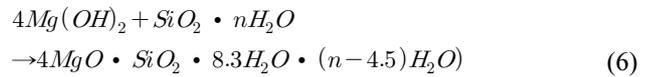
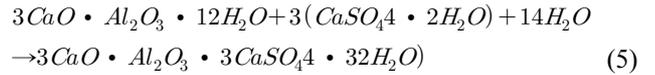
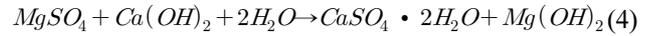
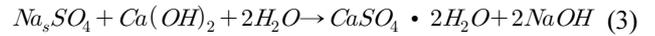
또한, AAM 황산염 저항성은 SO₄²⁻ 이온의 영향도 중요하지만, 황산염 이온과 짝을 이루는 양이온(Mg²⁺)도 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

따라서, 본 연구에서는 SO₄²⁻ 및 Mg²⁺의 영향을 명확하게 확인하기 위하여 10%의 질산마그네슘(magnesium nitrate, Mg(NO₃)₂) 및 5% 질산마그네슘(Mg(NO₃)₂) + 5% 황산나트륨(sodium sulfate, Na₂SO₄)의 복합 수용액에서의 저항성을 평가하였다(Table 1의 Task B). 이러한 저항성 평가는 침지기간에 따른 압축강도 변화, 길이변화 및 질량변화를 측정하였으며, 시험체 내부 조성변화를 확인하기 위하여 X선 회절분석을 수행하였다.

1.2 이론적 고찰

일반적으로 콘크리트의 황산염 침투에 의한 내구성 저하의 주요 메커니즘은 다음의 2가지로 설명되고 있다. 첫 번째는, 식 (3) 및 (4)와 같이 콘크리트 내의 Ca(OH)₂가 황산염 이온(SO₄²⁻)과 반응하여 상대적으로 부피가 큰 gypsum을 생성함으로써 콘크리트 미세조직의 연화(softening) 및 팽창을 일으키고, 두 번째는 식 (5)과 같이 gypsum과 C₃A의 반응에 따른 에트링자이트(Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·26H₂O, ettringite)의 생성에 의한 콘크리트의 팽창(expansion) 및 박리(delamination)와 같은 성능저하 현상을 일으키는 것이다.

특히, MgSO₄는 시멘트 수화생성물인 Ca(OH)₂과 우선적으로 반응하여 gypsum 및 brucite(Mg(OH)₂)를 생성하고, brucite는 식 (6)와 같이 실리카 겔(Si₂H)와 반응함으로써 C-S-H는 점진적으로 칼슘을 잃고 결합재로서의 성능이 없는 규산마그네슘수화물(non-cementitious M-S-H)로 전환된다. 이에 따라 다량 생성된 gypsum 및 M-S-H이 시멘트 표층을 연화시킨다고 알려져 있다.



그러나 AAM의 경우 반응생성물로 Ca(OH)₂이 없어서 일반 콘크리트보다 gypsum(CaSO₄·2H₂O) 생성량이 적기 때문에 내화학적성이 우수한 것으로 알려져 있다.

2. 실험 개요

2.1 실험 계획

2.1.1 배합

Table 1과 같이 배합을 수립하였으며, 모든 시험체는 KS L ISO 679에 따라서 물-결합재 비(W/B) 0.5, 결합재-잔골재비 1:3으로 모르타르 시험체를 제작하였고, X선 회절분석을 위한 페이스트 시험체는 W/B=0.4로 제작하였다.

Task A의 시험결과를 바탕으로 Task B의 배합을 수립하였으며, Task A는 GGBFS 비율을 30, 50, 100으로 하고, 알칼리 활성화제인 Na₂O는 결합재 질량대비 4%, Ms[SiO₂/Na₂O molar ratio]는 1.0, 1.5, 2.0으로 배합하였다.

Task B는 GGBFS 비율을 30으로 하고, Na₂O는 결합재 질량대비 4%, Ms는 2.0으로 고정하여 배합하였다(S30-2.0).

2.1.2 양생 방법

배합 후 몰드에 타설하고 온도 23°C, 상대습도(RH) 90%의 습기함에서 24시간 초기양생을 실시하였다. 24시간 초기양

Table 1 Mix properties of mortal specimens and sulfate solution conditions

Label	W/B	Na ₂ O(%)	Ms	Binder(%)		Task A		Task B	
				GGBFS	FA	10%MgSO ₄	10%Na ₂ SO ₄	10%Mg(NO ₃) ₂	5%Mg(NO ₃) ₂ + 5%Na ₂ SO ₄
S50-1.0			1.0	50	50	O	O	n/a	n/a
S50-1.5			1.5	50	50	O	O	n/a	n/a
S50-2.0	0.5	4	2.0	50	50	O	O	n/a	n/a
S30-2.0			2.0	30	70	O	O	O	O
S100-2.0			2.0	100	0	O	O	n/a	n/a

생 후 온도 $20 \pm 2^\circ\text{C}$, 상대습도(RH) $60 \pm 5\%$ 의 항온항습실에서 28일간 기중 양생을 실시한 후, 각 시험체를 수용액 용기함에 침지하고 항온항습실에서 양생하였다.

2.2 사용 재료

알칼리 활성화 결합재로서 KS L 5405 2종 플라이애시(FA) 및 KS F 2563 3종 고로슬래그 미분말(GGBFS)을 사용하였으며, 본 실험에 사용한 FA 및 GGBFS의 물리적 성질 및 화학성분은 Table 2와 같다. XRD결과, FA는 quartz(SiO_2) 및 mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)가 주성분으로 확인되었으며, GGBFS는 anhydrite 및 비결정질 피크(amorphous hump peak, 회절각 $2\theta=30^\circ$ 부근)가 넓은 언덕 형태로 확인되었다(Fig. 1). 또한, 잔골재는 KS L ISO 679를 만족하는 ISO 표준사를 사용하였다.

Table 2 Physical properties and chemical composition of FA and GGBFS

Physical properties		
	FA	GGBFS
Type	II	III
Specific gravity	2.32	2.89
Blaine(cm^2/g)	3 680	4 280
Ig.loss(%)	3.36	0.01
Chemical components(%)		
	FA	GGBFS
SiO_2	52.3	34.3
Al_2O_3	21.8	14.2
Fe_2O_3	8.26	0.47
CaO	6.87	43.0
MgO	1.87	2.71
K_2O	1.03	0.50
Na_2O	1.46	0.20
SO_3	0.59	3.64

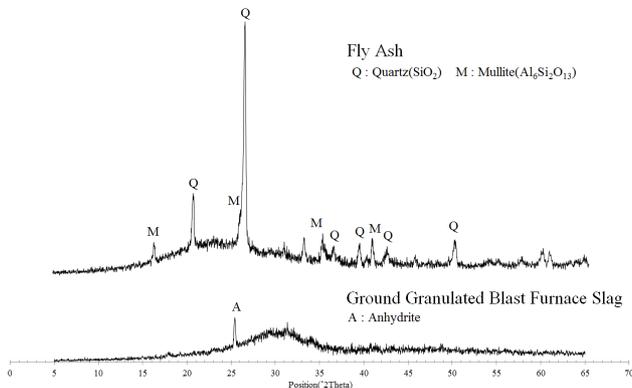


Fig. 1 XRD patterns of FA and GGBFS

알칼리 활성화제로는 순도 $\geq 98\%$ 인 수산화나트륨(sodium hydroxide, NaOH)과 SiO_2 28.2%, Na_2O 9.3% 및 H_2O 65.5%인 액상 규산나트륨(sodium silicate, Na_2SiO_3 , water glass)을 사용하였다.

배합 후 28일간 항온항습 양생이 종료된 시험체를 배합별로 분류하여 개별 용기함에 침지하였다. 침지 용액으로는 10% MgSO_4 , 10% Na_2SO_4 , 10% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 및 5% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 5\% \text{Na}_2\text{SO}_4$ 의 복합 수용액을 사용하였다. 또한, 재령이 증가함에 따라 용액의 농도가 변화되므로 주기적으로 새로운 용액으로 교체하였다.

2.3 실험 방법

2.3.1 압축강도

KS L ISO 679에 준하여 $40 \times 40 \times 160$ mm 시험체를 제작하고 특정 재령별로 압축강도를 측정하였다. 여기서, 초기 28일간 양생한 시험체를 기준강도로 설정하고, 이 후 수용액에 침지한 특정재령 경과 후의 압축강도를 기준강도와 비교하였다. 압축강도 측정은 KS L ISO 679에 준하여 UTM(Model: INSTRON 1 200 kN)을 사용하여 하중속도 $2\,400 \text{ N/s} \pm 200 \text{ N/s}$ 로 시험하였다. 압축강도변화율은 식 (7)과 같이 산출하였다.

$$\text{Compressive strength change (\%)} = \frac{f_s - f_{ini.}}{f_{ini.}} \times 100 \quad (7)$$

여기서, f_s : 용액에 침지한 시험체의 특정재령에서의 압축강도(MPa)

$f_{ini.}$: 재령 28일 압축강도(MPa)

2.3.2 질량변화

초기 28일간 양생한 $40 \times 40 \times 160$ mm 시험체를 기준질량으로 설정하고, 이 후 수용액에 침지한 시험체를 2주간은 1일 간격으로 측정하고 그 이후는 1주 간격으로 측정하였다. 측정 시에는 시험체 표면의 물기를 제거한 후 측정하였다. 질량 변화율은 식 (8)과 같이 산출하였다.

$$\text{Weight change (\%)} = \frac{W_s - W_{ini.}}{W_{ini.}} \times 100 \quad (8)$$

여기서, W_s : 용액에 침지한 시험체의 특정재령에서의 질량(g)

$W_{ini.}$: 재령 28일 시험체 질량(g)

2.3.3 길이변화

초기 28일간 양생한 $40 \times 40 \times 160$ mm 시험체를 기준길로 설정하고, 이 후 수용액에 침지한 시험체를 2주간은 1일 간

격으로 측정하고 그 이후는 1주 간격으로 측정하였다. 측정은 KS F 2424:2015 「모르타르 및 콘크리트의 길이 변화 시험방법」의 4.2 콘택트 게이지 방법에 준하여 측정하였다. 길이 변화율은 식 (9)과 같이 산출하였다.

$$Length\ change\ (\%) = \frac{L_s - L_{ini.}}{L_{ini.}} \times 100 \quad (9)$$

여기서, L_s : 용액에 침지한 시험체의 특정재령에서의 길이 (mm)

$L_{ini.}$: 재령 28일 시험체 길이(mm)

2.3.4 X선 회절(XRD) 분석

황산염 침투에 따른 조정 변화를 평가하기 위하여 페이스 트 분말 샘플에 대상으로 MiniFlex 600(Rigaku)을 이용하여 XRD분석을 실시하였으며, 측정조건은 CuK α : 40 kV, 15 mA, Scanning speed: 5°/min, 2 θ : 5~65°로 하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 압축강도

일반적으로 OPC의 경우 황산염 수용액에 침지할 경우, 열화가 발생하고 재령에 따라 압축강도가 저하된다고 보고된다. Lee S.T.(2007), Evaluation on the Performance of Silica Fume Blended Cement Matrix Exposed to External Sulfate Attack 에 의하면 일반 OPC 모르타르의 경우 침지 재령 28일 이후 압축강도가 선형적으로 저하하여 침지 재령 510일에는 압축강도가 약 64% 저하한다고 보고하고 있다(5% Na₂SO₄).

Fig. 2 및 Fig. 3에 각각의 용액에 침지한 시험체의 재령별 압축강도발현 및 28일 초기 양생에 대한 압축강도 변화율을 나타내었다.

먼저, Fig. 2(a)와 같이 GGBFS 50%치환(S50)의 28일 압축강도 결과를 보면, Ms[SiO₂/Na₂O]가 1.0, 1.5 및 2.0으로 증가할수록 재령 28일 압축강도는 33.0, 37.1 및 57.2 MPa로 증가하고 있다. 또한, GGBFS 치환이 30%, 50% 및 100%로 증가함에 따라 압축강도는 38.3, 57.2 및 52.0 MPa의 결과가 나타나, GGBFS 치환량이 많은 경우가 강도발현에 우수한 것으로 확인되었다. 단, GGBFS 100%(S100)의 경우에는 급결 현상이 발생함에 따라 시험체 성형이 어렵고 이에 따른 내부공극이 발생할 가능성이 있다.

결론적으로 GGBFS 치환량 및 Ms[SiO₂/Na₂O]비가 증가할수록 압축강도가 높은 경향이 나타났다. 이는, Ms비가 증가할수록 water glass로부터 반응성 Si 공급량이 증가하여, OH⁻ 이

온에 의해 GGBFS로부터 용출되는 Ca²⁺ 이온과 빠르게 반응하여 OPC 수화생성물과 유사한 C-S-H의 생성량이 증가되기 때문으로 생각된다.

황산염 저항성 결과를 보면 Fig. 2(a)와 같이 10% Na₂SO₄ 수용액에서는 모든 배합 조건의 시험체에서 침지 이후의 지속적인 강도증진이 확인되었다. 즉, AAM은 Na₂SO₄에 대한 저항성이 우수하다고 말할 수 있다.

반면, 10% MgSO₄ 수용액에서는 모든 배합 조건의 시험체에서 침지 이후 지속적인 강도저하가 나타났다. 따라서, AAM은 MgSO₄에 대한 저항성을 보유하고 있지 않는 것으로 확인되었다. 또한, Fig. 3(b)에서 MgSO₄수용액의 경우 침지 기간 12개월의 강도변화율을 보면 GGBFS 50%치환(S50)의 Ms비가 1.0, 1.5 및 2.0에 따라 -29.96, -39.55 및 -64.57%로 나타나, MgSO₄ 용액 침지 조건에서는 Ms비 증가에 따라 장기적으로 급격한 강도저하가 나타났다. 또한, GGBFS 치환이 30%, 50% 및 100%로 증가함에 따라 12개월의 강도변화율은 -87.68, -64.57 및 -86.50 %의 결과가 나타났다. 결론적으로 GGBFS 치환량 및 Ms비가 증가할수록 MgSO₄ 수용액에서의 저항성은 저하되는 경향이 있다고 말할 수 있다.

이러한 원인으로는 MgSO₄ 수용액 중 SO₄²⁻ 이온과 더불어 Mg²⁺가 C-S-H의 분해를 촉진하고, 용출된 Ca²⁺ 이온이 SO₄²⁻ 용액과 반응하여 gypsum을 생성하여 강도저하가 발생하는 것으로 판단된다.

추가적으로 Mg²⁺ 및 SO₄²⁻의 영향을 보다 상세히 확인하기 위하여, GGBFS 30% 및 Ms 2.0 배합(S30-2.0)으로 Task B와 같이 10% Mg(NO₃)₂ 및 5% Mg(NO₃)₂ + 5% Na₂SO₄의 복합 수용액에 침지하였다. 그 결과, 모든 배합조건의 시험체에서 침지재령의 증가에 따라 압축강도가 증진되는 것을 확인되었다. 재령 6개월에서의 압축강도는 10% Mg(NO₃)₂ 및 5% Mg(NO₃)₂ + 5% Na₂SO₄에서 53.0 및 51.3 MPa의 결과가 나타났다. 5% Mg(NO₃)₂ + 5% Na₂SO₄의 경우 Mg²⁺ 및 SO₄²⁻ 이온이 존재함에도 불구하고 강도저하가 나타나지 않은 것은 두 가지 이유로 추론된다. 첫 번째는 Mg²⁺ 및 SO₄²⁻의 농도가 Task A의 10%보다 낮아서 반응이 일어나지 않는 것이며, 두 번째는 Mg²⁺와 공존하고 있는 Na⁺가 영향을 미친다고 추론된다. 이와 같은 가정은 향후 추가 실험을 통해 확인하도록 한다.

따라서, AAM의 MgSO₄에 의한 열화 메커니즘은 10% 이상 농도의 SO₄²⁻ 및 Mg²⁺가 존재하는 조건에서 C-S-H와 반응하여 gypsum 및 brucite를 생성하는 것으로 판단된다. 여기서 bruceite는 NaOH와 달리 불용성이고 포화 용액의 pH가 10.5로 낮은 pH로 존재한다고 알려져 있다. 낮은 pH는 C-S-H 및 ettringite를 불안정하게 만든다. 이에 따라 MgSO₄는 C-S-H와 쉽게 반응하여 gypsum 및 S₂H 생성을 가속화하는 것으로 판단된다.

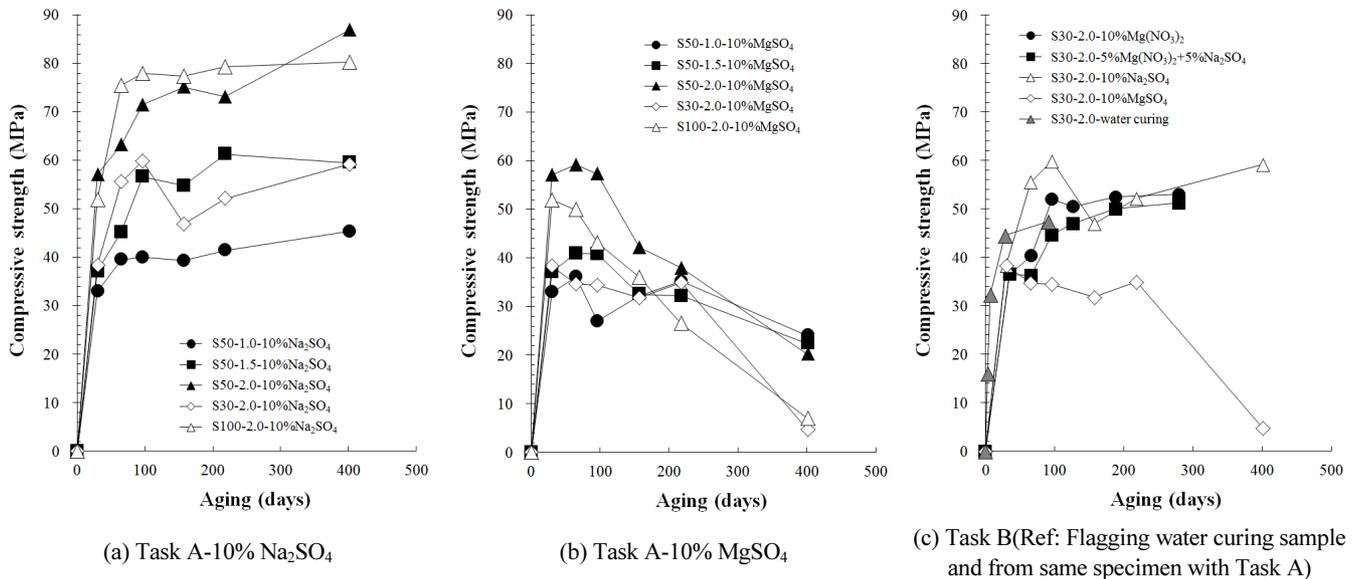


Fig. 2 Compressive strength of mortars immersed in sulfate solutions

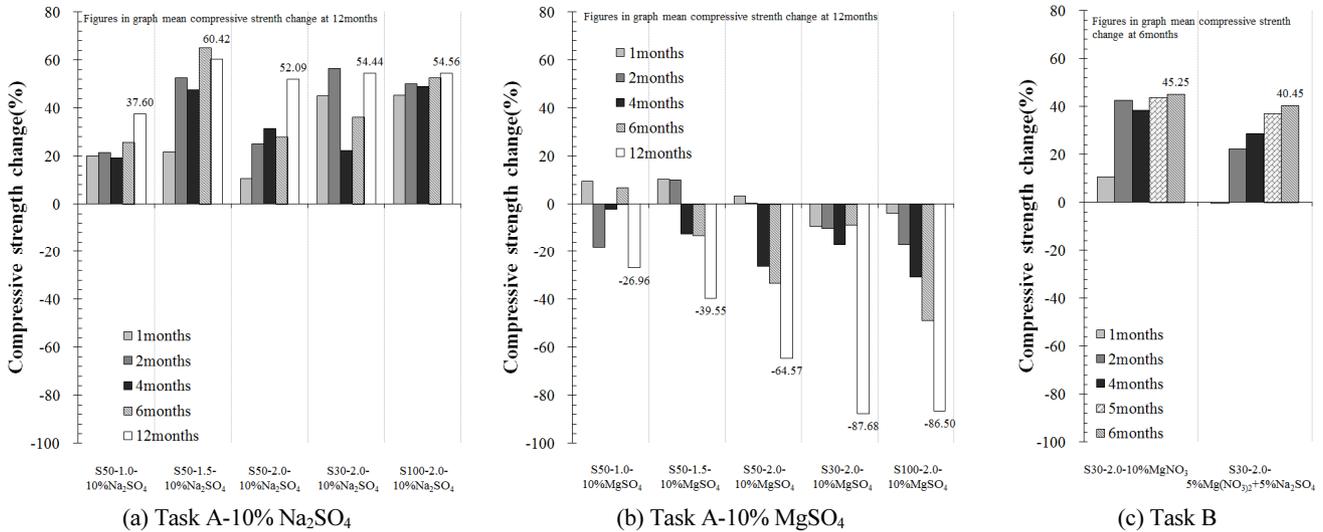


Fig. 3 Compressive strength change in comparison to initial strength

3.2 질량 변화

Hansen 등의 연구 결과에 의하면 시멘트가 황산마그네슘 침식을 받을 경우에는 질량 변화가 압축강도보다 황산염 침식에 의한 열화를 정도를 나타내는데 적합할 수 있다고 보고하고 있다. 또한, 기존의 Lee S. T.(2007) 연구에 의하면 일반 OPC 모르타르의 경우 질량 변화는 침지 재령 91일 이후 급격히 증가하였다고 보고하고 있다.

Fig. 4의 Task A와 같이 10% Na₂SO₄ 용액에 침지시킨 시험체의 재령 12개월의 질량변화율은 S50-1.0, S50-1.5, S50-2.0 및 S30-2.0에서 -0.01, -0.01, 0.42 및 0.99 %인 것과 비교해 MgSO₄ 용액에 침지한 시험체의 재령 6개월의 질량변화율은

6.38, 6.34, 7.14 및 6.31 %를 나타내고 있다. 여기서, MgSO₄ 용액에 침지한 시험체는 재령 6개월 이후에는 열화가 심각하여 측정이 불가능한 상태였다. MgSO₄ 용액의 시험체의 질량 변화가 큰 것은 gypsum 생성에 따라 내부조직이 팽창한 것에 기인하고 있다고 추측된다.

Task B와 같이 10% Mg(NO₃)₂ 및 5% Mg(NO₃)₂ + 5% Na₂SO₄ 용액에 침지시킨 시험체는 침지 재령 6개월에서 0.77 및 0.96 %로 10% Na₂SO₄ 용액에 침지한 시험체와 비슷한 수준의 질량 변화가 나타났다. 따라서, 10% Mg²⁺ 및 5%(Mg²⁺ + SO₄²⁻)는 AAM의 황산염 반응에 영향을 미치지 않는 것으로 보인다.

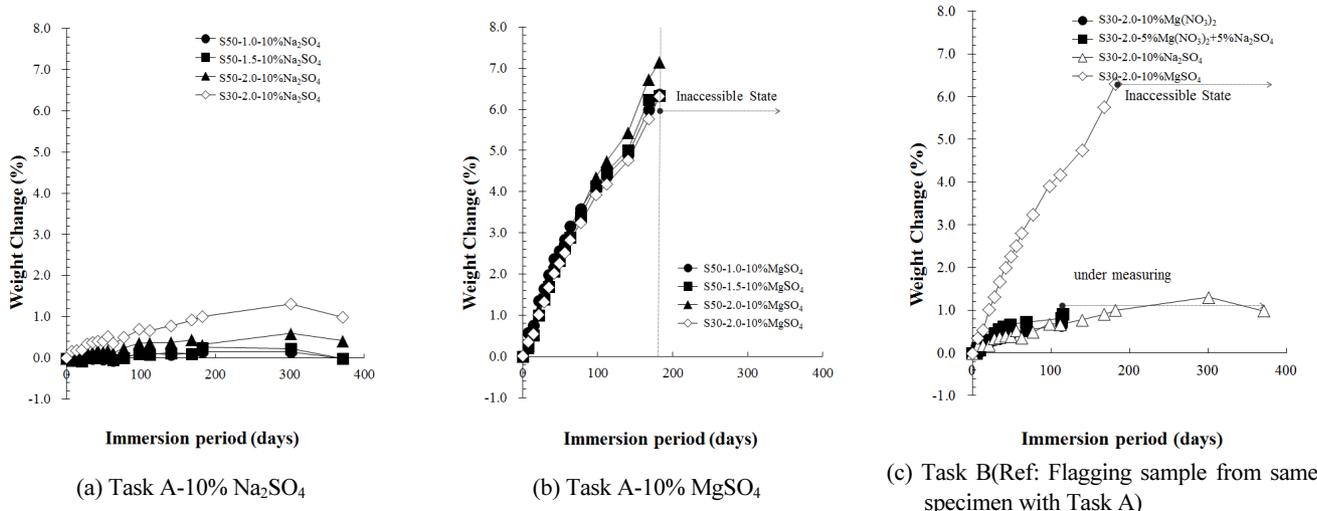


Fig. 4 Weight change of mortars immersed in sulfate solutions

3.3 길이 변화

Fig. 5는 모르타르 시험체의 침지시간에 따른 길이 변화율 및 ASTM C1012에서 규정하고 있는 팽창한계를 보여주고 있다. ASTM C1012에서는 내황산염 시멘트(Sulphate resistance portland cement) 및 GGBFS를 혼입한 모르타르를 5% Na₂SO₄ 용액에 침지한 조건에서는, 침지 재령 180일의 팽창률이 0.05% 이하를 가지고 있어야 한다고 규정하고 있다.

Fig. 5에 따르면 10% Na₂SO₄ 용액에 침지시킨 시험체의 재령 12개월의 길이변화율은 S50-1.0, S50-1.5, S50-2.0 및 S30-2.0에서 -0.017, -0.013, -0.007 및 -0.030 %로 길이가 축소 되는 결과가 나타난 것과 비교해 MgSO₄ 용액에 침지시킨 시험체는 재령 6개월의 길이변화율은 S50-1.0, S50-1.5 및 S50-2.0에서 0.043, 0.008 및 0.032 %로 팽창하는 결과가 나타났다. 이는 앞에서 언급한 것과 동일하게 gypsum 생성에 따른 팽창에 기인하고 있다고 판단된다.

Task B에서 재령 6개월의 10% Mg(NO₃)₂ 및 5% Mg(NO₃)₂ + 5% Na₂SO₄ 용액에 침지시킨 시험체의 길이변화율은 -0.012 및 -0.028 %로 팽창 현상은 나타나지 않았다. Mg²⁺ 및 SO₄²⁻의 영향을 명확하게 분석하기 위해서는 지속적인 측정 및 추가적인 실험을 통해 규명할 필요가 있다.

3.4 XRD 분석

본 연구에서는 GGBFS 30% 및 Ms 2.0 배합(S30-2.0)의 페이스트를 10% Na₂SO₄, 10% MgSO₄, 10% Mg(NO₃)₂ 및 5% Mg(NO₃)₂ + 5% Na₂SO₄ 수용액에 침지하고 Task A는 재령 1, 2, 4, 6 및 12개월에서 XRD 분석을 실시하였다. Task B는 재령 1, 2 및 4개월에서 XRD 분석을 실시하였다. 재령 28일에서의 AAM의 반응생성물은 FA로부터 기원하는 quartz와 GGBFS

로부터 생성된 C-S-H로서 모든 배합에서 동일하였다.

Fig. 6(a)에 10% Na₂SO₄ 용액에 침지한 시료에 대해 재령별로 측정된 XRD를 나타내었다. 그 결과, Na₂SO₄ 용액에 침지한 경우의 XRD 결과는 침지하기 전 재령 28일에 측정된 XRD 결과와 유사하게 Quartz와 C-S-H의 피크가 확인되었다. 그러나, Fig. 6(b)와 같이 MgSO₄ 용액에 침지한 경우에는 새로운 반응물로 gypsum 및 brucite가 확인되었다. 또한, 재령경과에 따라서 gypsum 및 brucite의 피크가 높아지는 것으로부터 생성량이 계속 증가한 것으로 판단된다. 따라서, MgSO₄ 용액에 침지한 경우 발생하는 강도저하 및 시험체 팽창의 원인은 gypsum 및 brucite 생성에 의한 것으로 확인되었고, 따라서 MgSO₄는 C-S-H와 쉽게 반응하여 gypsum 및 S₂H 생성을 가속화하는 것으로 판단된다.

즉, AAM의 황산염 저항성은 SO₄²⁻ 및 Mg²⁺의 영향이 크게 작용하는 것을 알 수 있었다. 여기서, 상기 이온의 영향을 명확히 알아보기 위하여 10% Mg(NO₃)₂ 및 5% Mg(NO₃)₂ + 5% Na₂SO₄에 침지한 시험체의 XRD분석을 실시하였다.

Fig. 6(c), (d)에 재령별로 측정된 XRD를 나타내었다. 그 결과 모든 재령에서 28일에 측정된 XRD 결과와 유사하게 Quartz와 C-S-H의 피크가 확인되었으나, gypsum 및 brucite의 생성은 확인되지 않았다. 따라서, AAM은 일정 농도의 SO₄²⁻ 및 Mg²⁺ 가 존재하는 조건에서 C-S-H와 반응하여 gypsum 및 brucite를 생성하는 것으로 판단되며, Mg²⁺ 단독의 조건에서는 열화현상은 발생하지 않는 것으로 확인되었다. 또한, 5% Mg(NO₃)₂ + 5% Na₂SO₄ 용액에서도 gypsum 및 brucite의 회절피크가 관찰되지 않는 것으로부터, SO₄²⁻ 및 Mg²⁺가 공존 존재하는 조건에서는 이온 농도가 큰 요인으로 작용하거나 Na⁺의 영향에 따른 것으로 추측된다. 추가연구를 통하여 이온 농도 및 Na⁺의 상관관계를 규명할 필요가 있다.

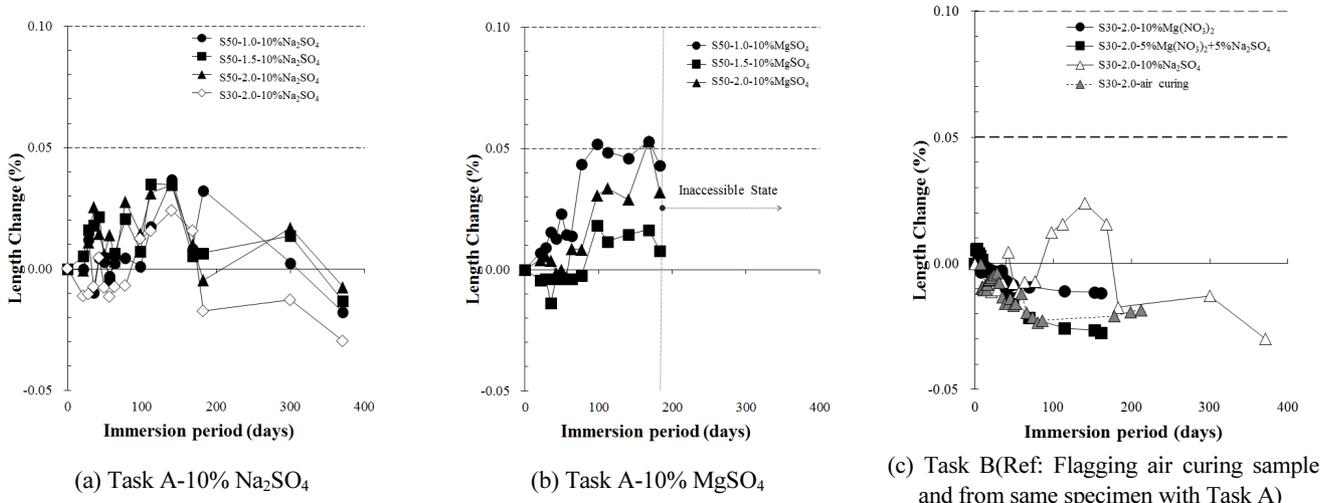


Fig. 5 Length change of mortars immersed in sulfate solutions

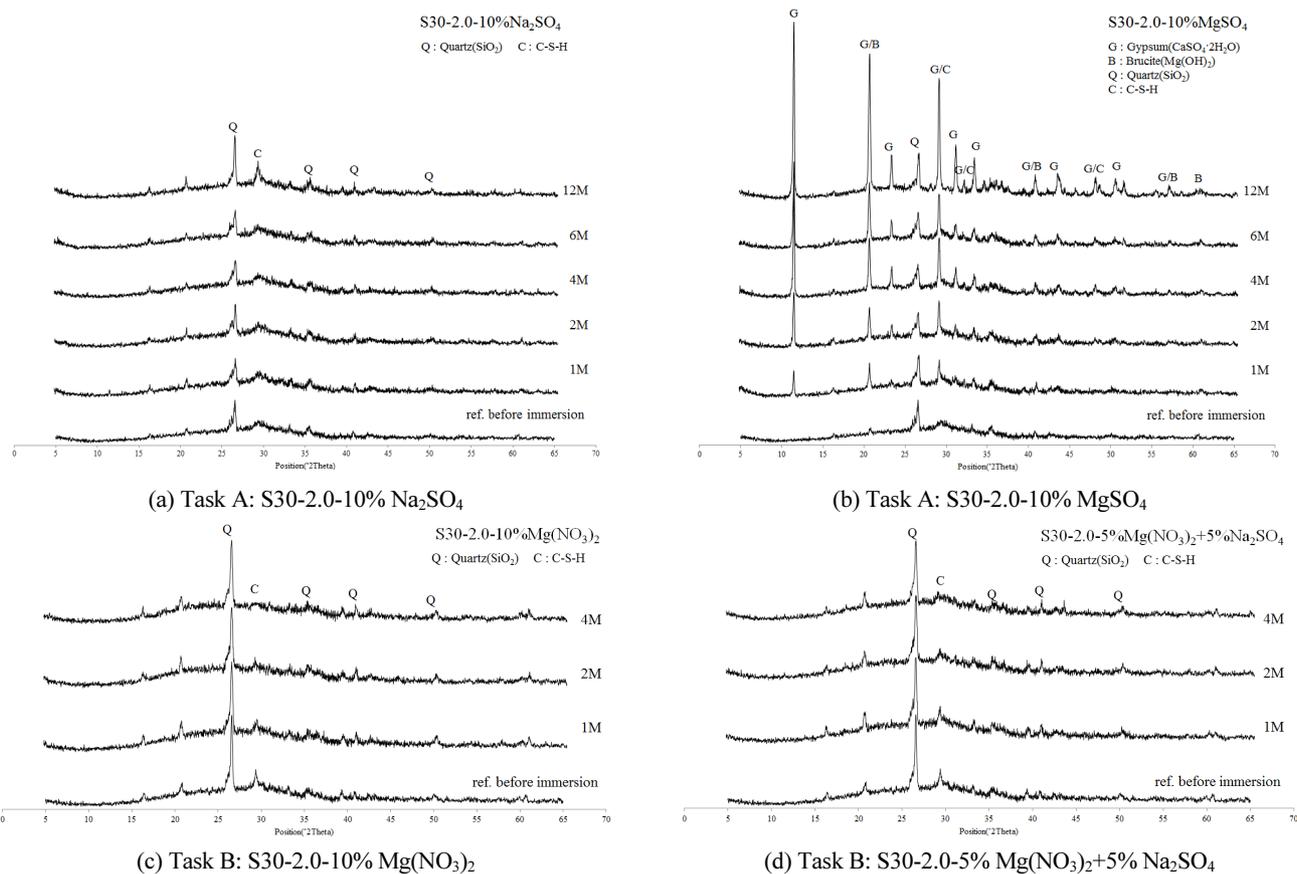


Fig. 6 XRD patterns of AAM specimens immersed in solution

4. 결론

알칼리 활성화 결합재(AAM) 활용 모르타르의 황산염 저항성에 대한 GGBFS 치환량, Ms비 및 침지 조건(용액 종류 및 농도)의 영향을 실험적으로 고찰하였다.

1) AAM 모르타르는 GGBFS 치환량 및 Ms [SiO₂/Na₂O]비가 증가할수록 압축강도가 증가하였다. 이는, Ms가 증가할수록 반응성 Si 양의 증가에 따라 규산칼슘수화물(calcium silicate hydrates, C-S-H) 생성량이 증가되기 때문으로 판단된다.

- 2) AAM 모르타르는 10% Na₂SO₄ 용액 침지에서는 강도, 질량 및 길이변화에 큰 차이가 없었다. 따라서 AAM은 Na₂SO₄에 대해서는 우수한 저항성을 갖고 있는 것으로 확인되었다.
- 3) AAM 활용 모르타르는 10% MgSO₄ 용액 침지상태에서 지속적인 강도저하가 나타났다. 이러한 강도 저하는 GGBFS 치환량 및 Ms비가 증가할수록 장기재령에서의 강도저하율이 큰 경향이 나타났다. 이는, Mg²⁺가 C-S-H의 분해를 촉진하고, 용출된 Ca²⁺ 이온이 SO₄²⁻ 용액과 반응하여 gypsum을 생성하여 강도저하가 발생하는 것으로 판단된다. 따라서, AAM은 10%이상의 MgSO₄에 대해서는 저항성을 가지고 있지 않다고 확인되었다.
- 4) XRD분석 결과 MgSO₄ 용액 침지에서의 AAM 모르타르의 강도저하 및 팽창은 gypsum 및 brucite 생성 반응에 의한 것으로 확인되었다. 또한, 침지 12개월까지 gypsum 및 brucite의 생성은 지속적으로 증가되는 것을 알 수 있다.
- 5) AAM 황산염 저항성은 황산염 용액의 종류에 따라 다르게 나타나는 것을 알 수 있으며, 10% 이상의 SO₄²⁻ 및 Mg²⁺가 같이 존재하는 경우 열화현상은 가속화되는 것을 알 수 있다.

감사의 글

본 논문은 2014 환경산업선진화기술개발사업의 지원을 받아 수행한 연구 과제(2014000150002)입니다. 이에 감사드립니다.

References

- Bakharev, T. (2005), Durability of Geopolymer Materials in Sodium and Magnesium Sulfate Solutions, *Cement and Concrete Research* 35, 1233-1246.
- Caijun, S., Pavel V. K., and Della R. (2006), Alkali-Activated Cements and Concretes, Taylor & Francis.
- Kim, T. W., Jun, Y. B., and Eom, J. S. (2015), Mechanical Properties of Granulated Ground Blast Furnace Slag on Blended Activator of Sulfate and Alkal, *Journal of the Korea Institute for Structural Maintenance and Inspection*, 19(5), 104-111.
- Lee, S. T. (2007), Evaluation on the Performance of Silica Fume Blended Cement Matrix Exposed to External Sulfate Attack, *Journal of the Korea Institute for Structural Maintenance and Inspection*, 11(4), 121-128.
- Makhloufi, Z. (2016), Effect of Magnesium Sulfate on the Durability of Limestone Mortars Based on Quaternary Blended Cements, *Cement and Concrete Composites* 65, 186-199.
- Nastasia, S., and Maria, G. (2014), Behavior of Ternary Blended Cements Containing Limestone Filler and Fly Ash in Magnesium Sulfate Solution at Low Temperature, *Construction and Building Materials* 71, 246-253.
- Park, K. M., Cho, Y. K., and Lee, B. C. (2016), Sulfate Resistance of Alkali-Activated Materials Mortar, *Journal of the Korea Institute for Structural Maintenance and Inspection*, 20(2), 94-101.
- Sharmarke, A. O. (2015), GGBFS Based Geopolymer Mortars Immersed in Sodium and Magnesium Sulfate Solutions and Water, *International journal of engineering research & technology*, 4, 377-384.

Received : 10/20/2016

Revised : 11/01/2016

Accepted : 11/07/2016

요 지 : 본 연구는 플라이애시 및 고로슬래그 미분말을 활용하여 알칼리 활성화 결합재로 제조된 모르타르 및 페이스트 샘플의 황산염 저항성을 평가하고 황산염 침투에 대한 고저항성 결합재를 제시하는 것이다. 이를 위하여 플라이애시 및 고로슬래그미분말 등의 광물질 혼화재를 결합재로 활용하여 고로슬래그미분말 치환율을 30, 50 및 100%로 제작하였다. 규산나트륨 모듈 Ms[SiO₂/Na₂O]은 1.0, 1.5 및 2.0으로 조정하였으며, 10% 황산나트륨, 10% 황산마그네슘, 10% 질산마그네슘 및 5% 질산마그네슘+5% 황산나트륨 용액에 각각 침지시키고, 황산염 저항성을 평가하기 위하여 압축강도, 질량변화율, 길이변화율 및 X선 회절분석을 측정하였다. 그 결과 10% 황산나트륨, 10% 질산마그네슘 및 5% 질산마그네슘+5% 황산나트륨에 침지한 경우에는 모든 시험조건에서 장기적인 강도발현과 질량 및 길이변화율이 작아 저항성이 우수한 것으로 나타났으나, 10% 황산마그네슘에 침지한 경우에는 장기적인 강도저하와 질량 및 길이변화가 크게 나타났으며, 그 경향은 고로슬래그 미분말 치환량 및 Ms비가 증가할수록 현저하였다. 이것은, X선 회절분석 결과 황산마그네슘 용액 침지에서는 gypsum(CaSO₄·2H₂O) 및 brucite(MgOH)생성되어 내부조직이 팽창하는 것에 의한 것으로 확인되었다. 결론적으로 일정 농도의 SO₄²⁻이 존재하는 조건에서 Mg²⁺가 추가로 존재할 경우 열화현상은 가속화되는 것을 알 수 있다.

핵심용어 : 알칼리 활성화 결합재, 고로슬래그, 플라이애시, 황산염 저항성, 마그네슘