

해안지역 기존 콘크리트의 변질양상과 구성광물에 대한 연구

이효민¹, 황진연¹, 신익준¹, 강병주¹, 진치섭²

¹부산대학교 자연과학대학 지질학과(hwangjy@pusan.ac.kr), ²부산대학교 공과대학 토목공학과

1. 서론

콘크리트는 하나의 복합재료 즉 그 원천이 광물질인 시멘트와 암석인 골재, 그리고 경화작용과 내구성을 향상시키기 위한 다양한 종류의 화학물질들을 첨가물에 의해 형성된 물질이다. 그리하여 초기 콘크리트 혼합 시는 물론 경화된 후에 끊임없이 여러 가지 요인들에 의하여 복잡하고, 다양한 광물학적 화학적 변화를 나타내어 내구성에 영향을 미치는 성능저하로 연결될 수 있다. 이러한 콘크리트 내의 변화를 일으키는 반응들은 반응성 골재를 함유함으로써 야기되는 알칼리-골재 반응이 있으며, 염화물을 함유한 바다모래의 사용에 의한 반응, 구조물의 설치 환경 즉 주변 환경 요소에 따른 특징적인 변화 등을 유발할 수 있다. 다양한 환경 조건하에서 유발될 수 있는 이러한 특징적인 광물학적, 화학적 변화 양상을 체계적으로 연구하여 성능 저하에 영향을 미칠 수 있는 문제점들을 인식함으로써, 콘크리트 내구성을 향상시키기 위한 다양한 방지책 내지 개선책의 개발에 기여 할 수 있다. 특히, 이러한 연구는 토목공학적인 접근뿐만 아니라, 광물학적 지구화학적 접근이 반드시 필요한 부분일 것이다. 본 연구는 부산-경남의 해안 지역에 설치된 도로, 해변 축대와 교각 등의 콘크리트 구조물에서 나타나는 콘크리트의 골재와 시멘트 페이스트의 변질양상과 그에 따른 구성광물에서의 변화 특징에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

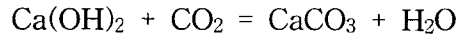
부산-경남지역의 해안 지역의 콘크리트 구조물들에 대한 변질 양상을 관찰하였다. 콘크리트 시료 채취는 용이하지 않음으로 재건축 등으로 여건이 허용되는 곳에서 한정 수집하였다. 또한, 설치 환경에 따른 변화 양상을 비교하기 위하여, 이들 해안지역에서 떨어진 곳에서도 콘크리트를 수집하였다. 수집된 콘크리트 시료들은 박편을 제작하여 편광/반사현미경, 전자현미경(SEM)으로 분석을 실시하였다. 또한, 콘크리트의 페이스트의 구성광물들을 식별하기 위하여, 콘크리트에서 일차적으로 굵은 골재를 분리한 후 모르타르를 70번체(0.21mm)로서 분리함으로써 잔 골재를 가능한 시멘트 페이스트로부터 분리하였다. 이들 분리된 시료들에 대하여 XRD를 실시하였다. 이차 생성광물들의 특징을 식별하기 위하여 채 분리된 분말시료들은 증류수에 용해 후 원심 분리하여 잔류물질과 여액을 분리한 후에 여액을 상온에서 건조하여 재 침전되는 광물들을 수집하여 XRD를 실시함으로써 식별하였다.

3. 결과 및 토의

1) 변질양상

해안 지역의 콘크리트들에서 시멘트 페이스트가 심하게 부식되어 골재가 표면으로 돌출되어 있는 것이 종종 관찰된다. 이러한 경우 시멘트 페이스트가 변색되어 있다. 이러한 양상은 이 지역의 콘크리트에서 탄산화가 현저히 진행되었음을 지시한다. 탄산화(Carbonation)는 시멘트 수화물이 대기중의 이산화탄소와 결합하여 방해석과 다른 물질을 형성시키는 작용이다 (Taylor, 1990; 이 종덕, 2002). 이러한 탄산화 작용은 이론적으로 규산칼슘 수화물

(Calcium silicate hydrate) 의 분해작용으로 인한 탄산화가 이루어 질 수 있으나, 시멘트 수화물 중 많은 부분을 형성하고 있는 포트랜드이트($\text{Ca}(\text{OH})_2$)가 대기중의 이산화탄소와 반응하여 방해석을 형성시키는 것이 일반적이다:



이러한 반응은 pH 12-13의 강알칼리성의 포트랜드이트가 pH 8.5-10정도의 탄산칼슘을 생성시킴으로서 콘크리트를 중성화 시킴으로서 중성화 반응이라고도 한다. 탄산화 작용은 염화물이 존재할 경우에 더욱 현저히 진행되는 것으로 알려져 있다. 콘크리트에 염화물 혹은 바다물이 침투할 경우, 콘크리트에서 포트랜드이트의 용출(leaching)이 가속화되어 시멘트 페이스에는 더 많은 공극을 생성시키고, 용해된 칼슘이온은 탄산화에 의해 방해석을 만들게 된다 (Heffman, 1984). 이러한 작용의 결과 형성된 공극은 염화물의 침투를 가속화함으로써 시멘트 페이스트의 성능저하를 유발한다. 또한 철근 구조물일 경우에 염들에 의한 철근부식을 가속화하여 구조물을 불안정을 초래하게 된다. 이러한 철근의 현저한 부식현상이 해안지역의 콘크리트에서 자주 관찰되었다. 염소이온은 콘크리트내부에 잔류하거나, 수화 알루미늄 칼슘(Calcium aluminate hydrate)과 결합하여 프리델시염(Friedel's salt; $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$)을 형성한다. 이 프리델시염은 외부로부터 염화물의 공급이 중단될 경우 탄산화 작용에 의해 분해되어 다시 콘크리트내부에 염화물을 재 공급할 수 있다. 이러한 작용에 의하여 염해를 겪은 콘크리트는 본래의 색과 다르게 현저한 변색 (주로 갈색)을 나타내게 된다.

2) 열화양상

해안 구조물에서는 상기한 바와 같은 염해에 의한 시멘트 페이스트의 성능저하와 함께 몇 군데에서는 심한 균열을 관찰 할 수 있었다. 균열은 불규칙하게 전파된 양상을 나타내고 있으며, 일부 균열에서는 백색의 침전물로 충전되어 있음이 관찰되었다. 이들 충전 물질들은 XRD분석에 의하면 탄산화 작용에 의해 형성된 방해석으로 판명되었다. 그러나 불규칙한 균열 양상과 채석의 조 골재 주위에 반응환이 형성된 경우도 채취된 콘크리트에서 종종 관찰되고 있다. 현미경 관찰 시 잔 골재를 구성하는 석영 입자들에 반응환이 관찰되며, 이 경우 석영입자들이 심하게 파쇄되어 나타나는 양상으로 보아 알칼리-골재반응이 있는 걸로 판단되나, 반응생성물인 실리카겔 혹은 알칼리-실리카겔의 존재는 여부와 그에 대한 콘크리트 열화 기여도에 대해서는 더욱 자세한 연구가 필요하다. 이러한 작업은 전자현미경을 사용한 미세 구조 및 화학적 분석 등의 자세한 연구가 수행되어야 한다. 또한 균열부분에서 수집된 반응침전물에 대한 자세한 화학적인 분석도 이루어져야 할 것이다.

3) XRD에 의한 구성 광물 성분 검토

XDR분석에 의한 구성 광물 성분의 변화를 살펴본 결과 해안 지역의 콘크리트에서는 다량의 방해석이 검출되고 있으며, 일부지역에서는 수화 시멘트의 25 wt. %를 구성하는 포트랜드이트의 함량이 적으며, 방해석의 함량이 높게 나타났다. 특이한 양상은 XRD 분석으로 7.9 Å의 peak가 발견되는데, peak 크기로 보아서 상당량이 포함되어 있는 걸로 생각된다. 이와 같은 이차 생성될 수 있는 광물들을 시멘트 수화물들과 구분하고 또한 이들 물질의 안정도를 판정하기 위하여, 증류수에 분말시료를 이틀간 담가서 용해 후 재 침전 가능한 물질을 분석하였다. 콘크리트의 수화물들과 이차 생성 광물들 중 일부는 낮은 pH하의 용액에서 종종 분해되거나 용해되어 다른 광물들을 생성시킬 수 있다. 5000 rpm으로 원심분리 후의 잔류물질들에서는 골재의 구성 광물들과 함께 포트랜드이트를 제외한 시멘트수화물들

과 방해석이 검출되었으며, 7.9 Å의 peak는 소멸되었다. 분리된 용액을 실내온도에서 천천히 건조시킨 후 생성된 침전물들에 대한 XRD 분석에 의하면, 이들 침전물에서 다량의 방해석과 석고가 생성되며, 일부 지역의 시료에서는 소금(halite)이 생성됨을 알 수 있다. 포틀랜드이트 peak가 완전히 없어진 걸로 보아 이는 물의 침투가 있을 경우 유발되는 낮은 pH조건에서 탄산화가 급속히 이루어짐을 시사한다. 7.9 Å의 peak의 소멸과 함께 침전물에서 석고(7.52 Å)가 형성되는 것은, 이 물질이 석고와 다른 시멘트 페이스트에서 형성된 황산염 광물일 가능성이 크며, 이들은 낮은 pH 조건에서 쉽게 분해되어 석고를 침전시키고, 나머지 양이온들(알칼리 이온으로 사료됨)은 물 속에 잔류하거나 혹은 용해된 염소이온과 결합하여 halite와 같은 염화물로 재 침전되는 것으로 생각된다. 해수로부터 콘크리트로 유입된 염화물들은 시멘트 페이스트의 알루미늄네이트와 결합하여 프리델시염으로 존재하였다가 (혹은 만일 충분한 알루미늄네이트가 존재치 않을 경우 잔류하였을 수도 있음) 탄산염화로 인하여 분해되어 염소를 제공함으로써 halite의 형성이 가능했을 것으로 생각된다. 또한, 해수로부터 유입된 알칼리 이온들은 알칼리 골재반응을 촉진할 수 있다.

본 연구에서 7.9 Å peak의 검출은 특이한 현상으로 생각된다. 전술한 바와 같이 이 물질은 용해되어 상당량의 석고로 침전되며, 일부 지역에서는 상당량의 halite가 같이 침전되는 것으로 보아 알칼리 성분을 포함하는 알칼리-칼슘-황산염의 형태로 존재할 가능성이 큰 것으로 생각된다. 일반적으로 콘크리트에 다량의 황산염이 공급될 경우 에트린자이트(ettringite; $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)를 형성한다. 이들 에트린자이트는 경화된 콘크리트의 성능저하를 일으키는 주원인이 되어 콘크리트의 암 (Cancer of concrete)으로 알려져 있다. 그러나, 본 연구에 사용된 시료들의 XRD 분석으로서는 에트린자이트가 검출되지 않고 상당량의 7.9 Å 물질로 존재하는 것이 특이하다. 이런 경우는 두 가지 경우로 해석 가능한데, 그 첫째 가능성은 콘크리트의 탄산화가 진행됨에 따라 콘크리트의 중성화에 의한 pH 강하로 pH 11.5 이상에서 안정적으로 존재하는 에트린자이트가 형성되지 못하거나 분해되는 경우를 생각 할 수 있다. 두 번째의 경우는 해수로부터 기원된 염분의 침투로 인한 알칼리 이온의 농도증가에 의한 영향을 고려 할 수 있다. 증가된 알칼리는 에트린자이트의 용해도를 증가함으로써 침전이 어려워지며 황산염이온은 NaSO_4 혹은 K_2SO_4 로 존재하거나 혹은 석고를 형성한다 (Day, 1990). 그리고 이미 존재하던 에트린자이트도 알칼리 용액 (NaOH)에 의해 분해되거나 혹은 염소이온에 의한 치환으로 크로로알루미늄네이트(Chloroaluminate; $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{CaCl}_2 \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$)를 형성하게 된다. 이런 이유로서 해안지역의 콘크리트에서는 에트린자이트가 검출되지 않는 것으로 생각되나 더욱 자세한 연구가 필요하다.

본 연구를 위해 채취된 콘크리트에서 상기한 바와 같이 다량의 황산염의 존재는 그 황산염의 기원에 대하여 생각 해 볼 필요가 있다. 일반적으로 시멘트에는 석고를 수화반응(응결속도)을 조절하기 위하여 첨가한다. 그러나 경화된 후 지연 에트린자이트(delayed ettringite)의 형성에 의한 열화를 방지와 다량의 석고로 인한 거짓응결에 의한 강도 저하를 방지하기 위하여 3 wt.%이하로 제한되고 있다 (Taylor, 1994; 이 종득, 2002). 그리고, 황산염이 해수로부터 다른 염들과 함께 콘크리트로 유입되어 농축되기는 경우도 생각할 수 있다. 그러나, 본 연구로 확인된 다량 황산염의 존재와 이로 인한 다량의 석고를 침전을 유발하기에는 이러한 기원에 의한 황산염의 추가로는 충분한 설명이 되지 않는 의문점으로 남는다.

4. 사사

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(과제번호: R01-2001-00064)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사한다.

5. 참고문헌

- 이종득 (2002) 콘크리트 구조물 열화 내구성 진단, 도서출판 일광, p. 211
- DAY, R. L. (1992) The effect of secondary ettringite formation on durability of concrete: A literature analysis: PCA Research and Development Bulletin RD108T, pp.1-115.
- HEFFMANN, D. W. (1984) Changes in structures and chemistry of cement mortars stressed by a sodium chloride solutions: Cement and Concrete Research, Vo. 14, pp. 49-56.
- TAYLOR, H. F. W. (1990) Cement Chemistry: London, Academic Press Ltd. 475 p.