

특정환경조건하에서의 콘크리트 내 이차광물생성과 그에 수반된 성능저하현상

Secondary Mineral Formation and Concrete Deterioration Caused by Certain Environmental Conditions

이 호 민^{*} 황 진 연^{**} 진 치 섭^{***} 이 진 성^{****} 전 쌍 순^{*****}
Lee, Hyo Min Hwang, Jin Yeon Jin, Chi Sub Lee, Jin Sung Jun, Ssang Sun

ABSTRACT

Durability of concrete is possibly related to externally-induced chemical attacks in addition to internally-induced deterioration. Externally-induced chemical attacks can be derived from various sources according to environmental conditions under which concrete structures are existing. The present study investigates the characteristic concrete deterioration and formation of secondary minerals by external chemical attacks under certain environmental condition. Petrographic microscope, SEM, EDAX, XRD analyses were conducted to identify secondary mineral formation and micro-structural analyses.

1. 서론

오늘날 콘크리트는 신 재료와 신기술이 부단히 개발·발전되어 고품질화와 고성능화 되었으며, 발전된 설계 배합 기술에 따라 내구성이 향상된 콘크리트 구조물을 시공할 수 있다. 그러나, 이러한 발달된 기술과 기준에 따라 건설된 콘크리트 구조물에서도 여러 가지 원인으로 인한 조기성능저하에 의한 피해가 보고되어 문제화되고 있다. 콘크리트는 그 원천이 광물인 시멘트와 골재, 그리고 경화작용과 내구성을 향상시키기 위한 첨가되는 다양한 종류의 화학물질의 첨가물(additives)로 구성된 물질로서, 초기 콘크리트 혼합 시는 물론 경화된 후에도 다양한 화학반응이 유발될 수 있다. 내부적으로,

* 정회원, 부산대학교 지질학과 강사, 환경문제연구소 전임연구원

** 정회원, 부산대학교 지질학과 교수

*** 정회원, 부산대학교 토목공학과 교수

**** 정회원, 부산대학교 토목공학과 박사과정

***** 정회원, 부산대학교 지질학과 석사과정

콘크리트 내에서의 알칼리-골재반응과 같이 경화된 시멘트 페이스트와 사용된 골재종류에 따른 다양한 화학반응의 결과 특징적 이차반응물을 생성함으로써 성능저하를 유발할 수 있다. 또한, 콘크리트 구조물이 설치된 환경특성에 따라 외부로부터 유입될 수 있는 다양한 화학물질들과 반응에 의하여 예측하지 못하는 골재의 팽손, 페이스트의 약화와 균열을 유발하는 콘크리트에 유해한 반응 생성물들을 형성함으로써 내구성저하를 유발한다. 따라서, 이러한 내·외부적 화학반응의 결과 생성되어 콘크리트에 내구성 저하의 원인이 될 수 있는 물질들 및 그에 따른 성능저하 현상에 대한 특성을 체계적으로 규명함으로써, 그에 대한 적절한 방지책을 수립하는 것이 중요하다. 본 연구에서는 콘크리트 구조물의 일부 특징적인 설치 환경에 따라 발견되는 콘크리트의 광물학적, 화학적, 물리적 변화 특성, 반응생성물 형성과 그에 따른 성능저하 현상에 대하여 광학현미경, 전자 현미경(SEM), XRD에 의해 관찰·분석하였다.

2. 실험개요

부산-경남지역을 중심으로 콘크리트 구조물들에 대한 설치환경에 따른 성능저하 양상을 관찰하고, 콘크리트 시료 채취는 용이하지 않음으로 재 건축 등으로 여건이 허용되는 곳에서 한정 수집하였다. 또한, 콘크리트의 균열부에서 유출되는 침출물도 채취하였다. 수집된 콘크리트 시료들은 연마편 혹은 연마박편을 제작하여 편광/반사현미경, 전자현미경(SEM)과 EDAX (Energy dispersive X-ray Analysis)을 통하여 콘크리트의 시멘트 페이스트의 구성광물, 조직과 미세 구조 분석을 실시하였다. 또한, 콘크리트의 페이스트의 구성광물들을 식별하기 위하여, 콘크리트에서 일차적으로 굵은 골재를 분리한 후 모르타르를 70번체로서 분리함으로써 잔 골재를 가능한 시멘트 페이스트로부터 분리하였다. 이차 생성광물들의 특징을 식별하기 위하여 채 분리된 분말시료들은 증류수에 용해 후 원심 분리하여 잔류물질과 여액을 분리한 후 여액을 상온에서 건조하여 채 침전되는 광물들을 수거하였다. 이들 시료들은 XRD와 전자현미경을 통한 EDAX 분석을 통해 그 구성광물의 종류, 형태와 특성을 분석하였다. 또한, 반응성 탄산염암을 골재로 사용한 미국 아이오와주 콘크리트 도로 시료를 0.75 M NaCl 용액과 반응시킴으로써, NaCl의 알칼리-탄산염암 반응에 대한 효과와 에트린자이트의 전이에 대한 변질양상을 실험한 결과를 포함하였다.

전자현미경과 EDAX 분석은 한국 기초과학지원연구소 부산 분소와 미국 아이오와 주립대학에서 HITACHI S-4200과 HITACHI S-2400 reduced vacuum 전자현미경을 사용하여 실시하였으며, XRD분석은 부산대학교 지질학과에서 Rigaku사의 Geierflex 2301을 사용하여 실시하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 해안부근의 콘크리트

해안부근의 콘크리트는 해수의 영향으로 인한 몇 가지 특징적인 성능저하현상과 그에 수반된 이차 광물들의 생성이 관찰되어 진다.

3.1.1 알칼리 탄산화작용

해안지역의 콘크리트들은 시멘트페이스트가 약화되어 골재가 이탈되거나 표면으로 노출되는 양상

이 현저하게 나타난다. 페이스트 내에는 백색의 광물질이 다량 생성 분포되고 불규칙한 균열이 발생되어 있다. 일부 균열에서는 백색의 침출물이 형성되어 흘러내리고 있음이 잘 관찰된다. 이러한 콘크리트에서 분리된 페이스트에 대한 XRD분석 결과 포틀랜드의 함량을 감소된 반면 다량의 방해석(calcite: CaCO_3)이 검출된다. 이는 탄산화작용이 현저하게 진행되어있음을 지시한다. 탄산화작용은 페이스트의 포틀랜드이트($\text{Ca}(\text{OH})_2$)가 대기의 이산화탄소와 반응하여 방해석을 형성시키는 작용이다: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. 이 반응은 강알칼리성(pH 12-13)의 포틀랜드이트가 pH 8.5-10 정도의 방해석을 형성함으로 중성화 반응이라고도 한다. 백색의 침출물은 대부분이 결정도가 좋은 방해석임을 XRD와 EDAX분석 결과 알 수 있다. 이 작용은 콘크리트에 염화물이 공급되는 환경에서 더욱 현저하게 진행되는 것으로 알려져 있다¹⁾.

3.1.2 알칼리-실리카 반응의 특성

알칼리 골재반응(AAR)은 (1)알칼리-실리카 반응(ASR)과 알칼리-탄산염 반응(ACR)의 두 가지



그림 1 알칼리-칼슘-실리카겔의 형성

유형이 알려져 있다. (1)의 반응은 시멘트의 알칼리(K와 Na)가 반응성 골재의 규산염(SiO_2)성분과 반응하여 알칼리-실리카겔을 혹은 알칼리-칼슘-실리카겔을 형성시킨다. 생성된 겔은 다량의 물을 흡수하여 팽창함으로서 콘크리트의 균열을 유발하게된다. 해안부근의 탄산화작용이 진행된 해안부근에서 채취된 콘크리트에서 알칼리-실리카 반응을 지시하는 반응환들이 변후 화산암 골재와 퇴적암 골재에서 관찰된다. 이를 편광현미경과 전자현미경으로 관찰한 결과 반응환 부근과 세립골재의 석영주위에서 알칼리-실리카겔의 생성이 확인되었다(그림 1). 일부 균열부에 생성된 백색의 침출물들에서도 알칼리-실리카겔이 포함되어 있으며, 겔의 성분을 분석한 결과 알칼리-칼슘-실리카겔형으로서, 많은 양의 Na와 Ca가 포함되어 있다(표1). 이는 해안지역에서 해수의 영향에 의한 알칼리-실리카 반응의 가속화와 탄산염화 작용에 의한 영향으로 생각된다.

3.1.3 에트린자이트(ettringite)/사우마사이트(thauasite)의 형성과 분해

Ettringite($\{\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_3]_2 \cdot 24(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$)는 육방정계의 주상의 결정형을 가지는 광물로서, 콘크리트에 팽창과 균열을 유발함으로서 콘크리트의 암(Cancer of concrete 혹은 Concrete bacillus)으로 일컬어지는 광물이다²⁾. 연마편을 통하여 전자현미경으로 관찰 할 경우, 주로 크고 작은 크기의 기포를 충전하여 생성되나, 골재와 페이스트의 접합부 틈과 이미 존재하는 균열 등에서도 관찰된다³⁾. 많은 경우, 에트린자이트로부터 균열이 페이스트로 전파되고 있다. 일부 해안지역 콘크리트 중 에트린자이트가 생성되고 있음이 관찰되며, 울산 부근의 한 해안지역에서 채취된 콘크리트에서는 사우마사이트($\{\text{Ca}_6[\text{Si}(\text{OH})_6]_2 \cdot 24(\text{H}_2\text{O}) \cdot [(\text{SO}_4)_2] \cdot [(\text{CO}_3)_2]\}$)가 에트린자이트와 함께 고용체(solid-solution)를 형성하고 있는 것이 확인되었다(그림 2). 사우마사이트는 규소가 에트린자이트내의 알루미늄을 치환하고, 3 SO_4^{2-} 와 2개의 물분자($2\text{H}_2\text{O}$) 대신에 2 SO_4^{2-} 와 2 CO_3^{2-} 로 치환된 형태를 이루는

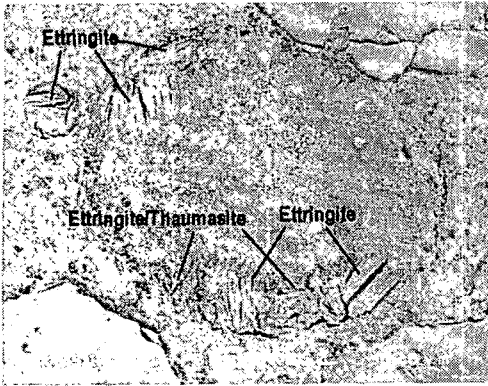
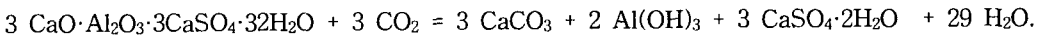


그림 2 에트린자이트/사우마사이트 고용체

광물이다. 같은 위치에서 수반된 고용체는 순수한 에트린자이트와 약간의 형태적인 차이를 관찰할 수 있는데, 에트린자이트는 침상의 조직을 뚜렷하게 나타내나, 고용체는 이러한 침상 조직이 희미해진 양상을 보여주고 있다. 이는 탄산화의 진행 과정에서 사우마사이트가 해안지역의 일부 콘크리트에서 생성된 것으로 생각된다. 그러나, 탄산화작용이 심하게 진행된 콘크리트의 XRD와 전자현미경을 통한 분석 결과 이들 광물들이 생성되지 않으며, 다량의 석고(CaSO₄·2H₂O)가 방해석과 함께 생성되었음이 확인되었다(그림 3). pH의 현저한 강하(pH 10.5 이하)가 수반된 경우로서, 이들 광물들이 불안정해져 다음의 반응으로 분해되거나 생성되지 못한 것이다:



해안부근의 콘크리트에서 에트린자이트/사우마사이트 혹은 석고와 같은 황산염 광물들의 생성에는 황산염(SO₄)의 공급이 필수적이다. 황산염이 해수로부터 다른 염들과 함께 콘크리트로 유입되어 농축되는 경우로 생각할 수 있다.

3.2 콘크리트 도로

다양한 외부 기원의 화학물질들의 유입에 따른 성능저하가 유발 될 수 있는 것이 콘크리트 도로이다. 콘크리트 도로는 그 지역 특성에 따라 다양한 환경에 노출되어 외부 화학물질이 유입 될 수 있으나, 가장 일반적인 외부 기원 화학 물질의 영향으로 제설제의 사용을 들 수 있다. 다양한 제설제가 전 세계적으로 사용되나, 그 중 가장 일반적으로 사용되는 것이 NaCl이다.

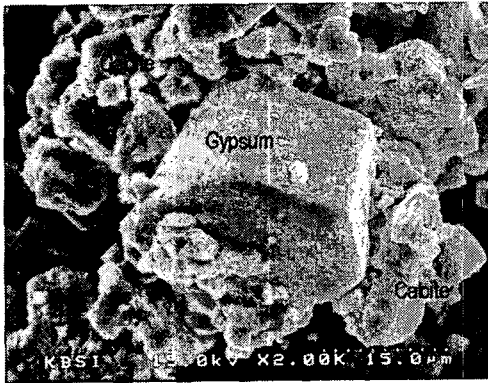
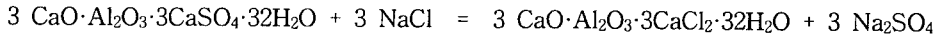


그림 3 시멘트 페이스트에서 분리된 석고와 방해석 결정들

이것은 상기한 해수의 영향과 유사한 영향을 미칠 수 있다. 알칼리의 유입은 전술한 알칼리-실리카 반응을 촉진함과 유사하게 반응성 탄산염암이 골재로 사용된 경우, 알칼리-탄산염화를 촉진 할 수 있다. 알칼리-탄산염 반응은 알칼리와 백운석 혹은 백운석질 석회암이 반응하여 방해석과 브루사이트(brucite)를 형성하게 되는데, 이는 탈백운석화(dedolomitization)이라고 일컬어지는 반응이다: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{MOH} = \text{CaCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{M}_2\text{CO}_3$, 여기서 M은 알칼리(Na 혹은 K)이다. 이때 발생한 알칼리탄산염은 다시 포틀랜드아이트와

반응함으로써 더 많은 방해석을 생성시키게 된다: $\text{M}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2 \text{MOH} + \text{CaCO}_3$. 이들 반응에는 부피 팽창이 수반되어 콘크리트의 균열을 유발하게된다. 반응성 백운석암을 골재로 사용한 콘크리트 시료를 NaCl 용액 속에 넣어 반응시킨 결과 탈백운석화작용의 결과 생성되는 골재와 시

멘트페이스트 부근의 반응환들은 더욱 뚜렷해졌다. 그리고, 에트린자이트가 포함된 NaCl 용액에 넣어 반응시켜 에트린자이트의 변질 양상을 실험 결과, 시멘트 페이스트의 변질과 함께, 염소의 공급으로 기존의 에트린자이트가 유사한 결정구조의 트리클로로알루미늄산염(trichloroaluminate) 전이됨이 관찰되었다(그림 4). EDAX 분석에 의하면, NaCl로 처리된 콘크리트에서 기포에 존재하던 기존 에트린자이트가 완전히 혹은 부분적으로 염소로 치환되어 있음이 잘 관찰된다. 이는 다음의 간단한 치환 반응의 결과로 생성되는 것으로 생각된다.



이와 같이 NaCl과의 반응으로 클로로알루미늄산염이 형성된 콘크리트 시료들을 0.75 M Na₂SO₄ 용액에

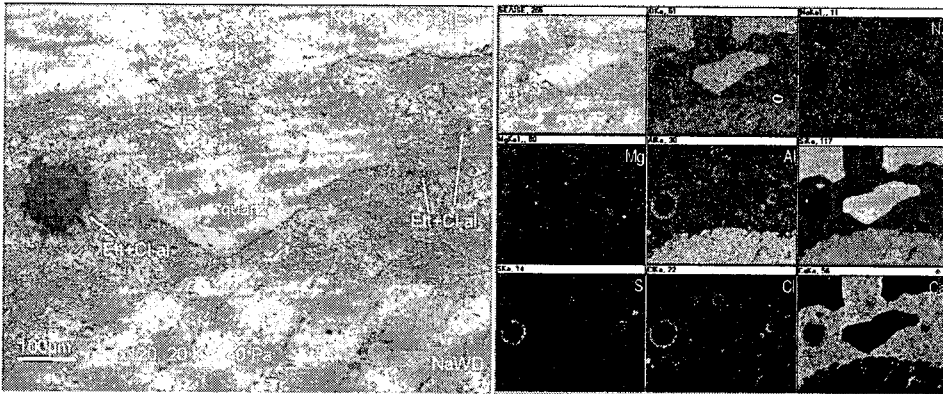


그림 4 트리클로로알루미늄산염의 전자현미경사진과 EDAX 원소 mapping (Cl-al: 트리클로로알루미늄산염, Ett+Cl-al: 에트린자이트와 트리클로로알루미늄산 고용체).

넣고 용액의 pH를 10.5 이상 유지시켜 다시 반응시킨 결과 콘크리트는 NaCl를 처리하지 않은 시료보다 더욱 현저한 시멘트 페이스트의 약화와 함께 많은 균열이 발생하였다. EDAX 분석으로 클로로알루미늄산염을 관찰할 수 없었으며, 더욱 많은 에트린자이트의 생성이 확인되었다. 이는 클로로알루미늄산염은 많은 양의 황산염이 공급될 경우 단순 치환반응에 의하여 다시 에트린자이트로 전이된다는 것을 시사한다. 이 반응의 반응 경로는 용액내의 염소이온과 황산이온의 농도에 따르는 것으로 생각된다.

3.3 그 외 에트린자이트가 형성에 의한 콘크리트 성능저하를 유발할 수 있는 환경 조건

Ettringite의 형성에 필수적인 요소는 황산염의 공급이다. 내부적으로 황산염이온은 골재, 시멘트, 포졸란, 첨가재 같은 콘크리트 구성 요소로부터 잠재적으로 기원될 수 있다. 골재내의 석고나 경석고가 불순물로 함유되어 있을 경우, 황산염을 공급하게된다. 현재 종종 보고되고 있는 경우로, 골재 내에 황철석과 같은 황화광물들이 포함되어 있는 경우로서, 이들 황화광물들의 산화작용이 일어날 경우, 황산염이 발생되어 에트린자이트가 형성됨으로 콘크리트 구조물의 열화가 일어나기도 한다

외부 기원의 황산염은 다양한 기원들로부터 콘크리트 구조물로 유입 될 수 있다. 이는 콘크리트 구조물의 설치 환경에 밀접한 관련을 가진다. 자연수 혹은 오염수가 한 원인이 될 수 있으며, 다량의 황산염을 포함한 토양과 산성비도 그 기원이 될 수 있다. 교통량이 많은 콘크리트 도로에서는 자동차의 화석연료의 연소로 방출되는 아황산 가스와 천연 제설제에 불순물로 함유된 황산염 광물들이 잠재

적 기원이 될 수 있다. 또한, 황화광물들의 산화작용으로 유발되는 황산염이 다량 포함하는 광산폐수에 콘크리트 구조물이 누출되는 경우 에트린자이트의 형성에 따른 콘크리트 구조물의 성능저하 현상이 유발될 수 있다. 그러므로, 이러한 환경 조건하에 노출될 수 있는 콘크리트 구조물들은 이러한 성능저하에 대비한 시공이 이루어져야 할 것이다.

4. 결론

- 1) 해안부근의 콘크리트는 해수의 영향으로 탄산염화가 현저히 진행되어 시멘트페이스트에 다량의 방해석이 생성되고, 심한 경우 균열부를 따라 방해석의 백색의 침출물이 발생되고있다.
- 2) 해수의 영향으로 알칼리-골재 반응이 촉진되고, 알칼리-실리카 반응의 결과 생성되는 겔은 Na와 Ca의 함량이 많은 알칼리-칼슘-실리카겔형으로 나타났다. NaCl의 가해질 경우, 알칼리-탄산염암 반응에 결과 브루사이트(brucite)와 방해석이 형성된 반응환이 더욱 현저해진다.
- 3) 에트린자이트 혹은 에트린자이트/사우마사이트의 고용체가 탄산염화가 약하게 발생한 일부 해안지역 콘크리트에서 발견된다. 그러나, 많은 경우 해안지역의 탄산염화가 현저히 진행된 곳에서는 이들 광물이 발견되지 않으며, 많은 양의 석고가 생성되어 있다.
- 4) NaCl은 에트린자이트의 황산염을 부분 또는 완전한 치환하여 유사 결정구조의 트리클로로알루미늄 산염을 형성하고, 후의 황산염의 지속적인 공급이 있을 경우 다시 에트린자이트로 전이로 성능저하가 가속화된다.

감사의 글

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

참고문헌

1. Heffman, D. W., Changes in structures and chemistry of cement mortars stressed by a sodium chloride solutions, Cement and Concrete Research, Vol. 14, pp49-56, 1984.
2. Day, R. L., The effect of secondary ettringite formation on durability of concrete: A literature analysis, PCA Research and Development Bulletin RD108T, pp.1-115, 1992.
3. Lee, H, Cody, R. D., Cody, A. M. and Spry, P. G., Observation on brucite formation and the role of brucite in Iowa highway concrete deterioration. Environ. & Eng. Geosc., Vol 8, 2, pp.137-145, 2002.