

외부 화학물질 유입에 따른 콘크리트 내 이차광물의 형성 및 변화 특성 Characteristics of Secondary Mineral Formation and Transition Caused by Some Chemical Attacks

이효민¹, 황진연¹, 진치섭², 이진성¹, 전쌍순²
¹부산대학교 지질학과, ²부산대학교 토목공학과

1. 서언

콘크리트의 내구성이란 풍화작용, 화학물질의 작용 또는 마모 등의 원인에 의해 유발되는 성능저하에 대항하여 그 본래의 형상과 질을 유지하는 성질을 의미한다. 이러한 내구성저하는 알칼리-골재반응과 그에 수반되는 다양한 화학반응과 같은 내부적 요인이 원인이 되기도 하며, 콘크리트 구조물의 설치환경에 따라 외부로부터 유입될 수 있는 다양한 화학물질들과의 반응에 의해 콘크리트에 유해한 반응 생성물들을 형성함으로써 내구성저하현상을 유발할 수 있다. 콘크리트 구조물의 설치환경에 따라 해수, 오염된 지표수와 지하수, 토양수 및 대기의 화학 성분의 유입되어 성능저하에 유발 할 수 있으며, 콘크리트 도로에서는 제설제가 성능저하의 원인이 될 수도 있다. 따라서, 각 종 유해성 화학물질의 외부 유입에 의한 콘크리트 구성 광물 성분 변화와 유해성 반응 생성물의 생성 메커니즘과 성능저하에 연관성을 규명함으로써 그 방지책 내지 개선책을 수립하는 것이 중요하다. 본 연구에서는 콘크리트 설치 환경에서 일반적으로 쉽게 유입되어 성능저하에 영향을 미치는, 알칼리성분, 염소계 화학물질들(NaCl, CaCl₂, MgCl₂)과 황산염(Na₂SO₄)과 같은 콘크리트내의 특징적인 구성광물의 변화와 수반되는 유해성 이차반응들의 형성 특징을 해수의 영향을 받은 해안지역 콘크리트와 실내 변질 실험을 통하여 연구하였다.

2. 실험개요

해수의 영향을 받은 해안 지역의 콘크리트 구조물들에 대한 성능저하양상을 관찰하고, 재건축 등으로 여건이 허용되는 곳에서 콘크리트 시료를 수집하였다. 또한, 콘크리트 균열부의 침출물들을 수집하였다. 수집된 콘크리트 시료들은 연마편 혹은 연마박편을 제작하여 편광/반사현미경, 전자현미경(SEM)/EDAX 분석을 통하여 콘크리트의 시멘트 페이스트의 구성광물, 조직과 미세구조분석을 실시하였다. 또한, 시멘트 페이스트의 구성광물성분의 변화와 이차반응생성물들의 정밀한 XRD 분석과 전자현미경 분석을 위하여 굵은 골재와 잔골재를 체분리 하여 분석에 골재의 영향을 최소화하였으며, 용해성 이차 반응생성물들을 분리하는 실험도 수행하였다. 또한, 0.75 M, NaOH, NaCl, CaCl, MgCl₂, Na₂SO₄ 용액을 사용한 콘크리트 실내 변질 실험을 분리 수행함으로써 성능 저하 양상과 그에 수반되는 구성광물 성분과 반응생성물의 변화를 비교 분석하였다.

3. 결과 및 토론

3-1. 알칼리-탄산화 작용에 의한 콘크리트내의 주 구성 광물 성분의 변화

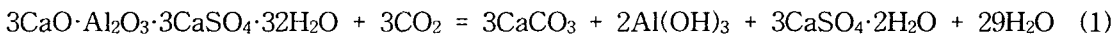
알칼리와 염화물은 콘크리트의 탄산화의 주된 원인이 된다. 탄산화가 진행된 콘크리트들은 시멘트 페이스트가 약화되어 골재가 이탈되거나 표면으로 노출되는 양상이 현저하게 나타난다. 페이스트 내에는 백색의 광물질이 다량 생성 분포됨과 불규칙한 균열이 발생되어 있음이 관찰되며, 일부 균열에서는 백색의 침출물이 발생한다. 이러한 콘크리트에서 분리

된 페이스트에 대한 XRD분석 결과 포틀랜드의 함량을 감소된 반면 다량의 방해석이 검출되는 것이 특징이며, 백색의 침출물은 대부분이 결정도가 좋은 방해석을 XRD분석과 전자현미경을 통한 EDAX분석 결과 알 수 있다. 이는 시멘트 페이스트의 주 구성 성분인 규산칼슘수화물(calcium silicate hydrate; CSH)의 분해작용과 함께 포트랜다이트($\text{Ca}(\text{OH})_2$)가 대기 중의 이산화탄소와 반응하여 방해석을 형성시키는 반응의 결과이다: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. 이 반응은 강알칼리성(pH 12-13)의 포트랜다이트가 pH 8.5-10 정도의 방해석을 형성함으로써 중성화 반응이라고도 한다(이 종득, 2002). 탄산화는 콘크리트에 염화물이 공급되는 환경에서 더욱 현저히 진행되는 것으로 NaCl을 이용한 변질 실험으로도 확인되었다. 알칼리 염화물은 콘크리트에서 포트랜다이트의 용출(leaching)이 가속화됨으로 시멘트페이스트에는 더 많은 공극을 생성시키고, 형성된 공극을 통한 염화물의 침투는 탄산화를 가속화함으로써 콘크리트의 성능저하가 더욱 현저해진다.

3-1. 알칼리-탄산화 작용이 이차 반응 생성물의 형성에 미치는 영향

이러한 탄산화의 진행은 콘크리트내의 이차 반응 생성물들의 형성과 특성에도 영향을 미치는 것으로 나타났다. 반응성 골재를 함유한 콘크리트에서는 알칼리-실리카반응이 더욱 현저하게 나타나며, 반응 생성물은 탄산화작용과 연관을 가지는 많은 양의 Na와 Ca가 포함된 알칼리-칼슘-실리카겔을 형성시키는 특징을 보인다.

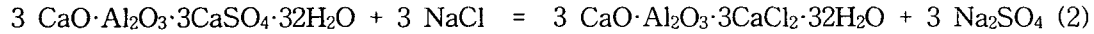
에트린자이트($\{\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_3]_2 \cdot 24(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$)는 경화된 콘크리트에서 이차적으로 생성될 경우, 팽창과 균열을 유발함으로써 콘크리트의 암(Cancer of concrete 혹은 Concrete bacillus)으로 일컬어지는 광물이다(Day, 1992). 일부 해안지역 콘크리트 중 약하게 탄산화가 진행된 콘크리트에서는 사우마사이트(Thaumasite: $\{\text{Ca}_6[\text{Si}(\text{OH})_6]_2 \cdot 24(\text{H}_2\text{O}) \cdot [(\text{SO}_4)_2] \cdot [(\text{CO}_3)_2]\}$)가 에트린자이트와 함께 고용체(solid-solution)를 형성하고 있는 것이 확인되었다. 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 광물로서, 에트린자이트/사우마사이트의 고용체는 콘크리트의 탄산화작용의 영향을 시사하는 것이다. 사우마사이트의 형성은 탄산염암 골재를 함유한 콘크리트를 Na_2SO_4 용액을 사용한 실내 변질 실험에서 그 형성됨이 확인되었다. 그러나, 탄산화작용이 심하게 진행된 콘크리트의 XRD와 전자현미경을 통한 분석 결과 이들 광물들이 생성되지 않으며, 다양한 형태의 석고가 방해석과 함께 생성되었음이 확인되었다. 이는 pH의 현저한 강하(pH 10.5 이하)가 수반된 경우로서, 이들 광물들이 불안정해져 분해되거나 생성되지 못하였던 것으로 생각된다 (식1).



3-3. 그 외 변질 실험 결과

일반적으로 콘크리트에 염화물이 공급될 경우 시멘트 페이스트의 규산3알루미늄산(C_3A)과 염소의 반응으로 클로로알루미늄산염 (monochloroaluminate = Fridel's salt, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 와 trionchloroaluminate, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCl}_2 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)을 형성 할 수 있다 (Day, 1992; Kurdowski et al., 1994). 에트린자이트를 함유한 콘크리트 시료를 0.75 M NaCl 용액에 넣고, pH를 조절하여 그 변화 특성을 관찰하여 보았다. pH가 강알칼리성을 유지된 실험 결과, 시멘트 페이스트의 약한 탄산화 함께, 염소의 공급으로 기존의 에트린자이트가 트라이클로로알루산염(trichloroaluminate)으로 전이됨을 관찰되었다. 전자현미경과 EDAX 분석으로 염소가 에트린자이트의 황산염을 부분 또는 완전한 치환하여 양상이 관찰

됨으로서, 생성되는 트라이클로로알루미늄산염은 에트린자이트와 유사한 결정구조를 가지며, 간단한 치환 반응 (식2)의 결과로 생성되는 것으로 생각된다.



클로로알루미늄산염은 후에 다시 황산염이 공급될 경우 단순 치환반응에 의하여 다시 에트린자이트로 전이 가능하며, 이 반응의 반응 경로는 용액내의 염소이온과 황산이온의 농도에 따르는 것으로 생각된다.

Mg 이온의 유입은 브루사이트의 형성과 CHS를 비교결정의 MSH를 형성시킴으로서 시멘트 페이스트의 현저한 약화를 가져오는 것으로 나타났다 (Lee, et al., 2002).

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.
- Kurdowski, W., Trybalska, B., and Duszak, S. (1994) SEM studies of corrosion of cement paste in chloride solution. Proceedings of the 16th International Conference on Cement Microscopy, Eds: Gouda, G. R.; Nisperos, A. and Bayles J., International Cement Microscopy Association, Texas, 80-89.
- Lee, H, Cody, R. D., Cody, A. M. and Spry, P. G. (2002) Observation on brucite formation and the role of brucite in Iowa highway concrete deterioration. Environ. & Eng. Geosc., Vol 8, 2, pp.137-145, 2002.