

해안지역 콘크리트의 성능저하 현상과 이에 수반되는 이차광물의 형성 특징

이효민^{1*} · 황진연¹ · 진치섭²

¹부산대학교 지질학과, ²부산대학교 토목공학과

Concrete Deterioration Near Coastal Area and Characteristics of Associated Secondary Mineral Formation

Hyomin Lee^{1*}, Jin Yeon Hwang¹ and Chi-Sup Jin²

¹Department of Geology, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

²Department of Civil Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

Various deleterious chemicals can be introduced to existing concrete structures from various external sources. The deterioration of concrete by seawater attack is involved in complex processes due to various elements contained in seawater. In the present study, attention was paid to the formation of secondary minerals and characteristics of mineralogical and micro-structural changes involved in concrete deterioration caused by the influence of major seawater composition. The characteristics of deterioration occurred in existing concrete structures was carefully observed and samples were collected at many locations of coastal areas in Busan-Kyungnam. The petrographic, XRD, SEM/EDAX analyses were conducted to determine chemical, mineralogical and micro-structural changes in the aggregate and cement paste of samples. The experimental concrete deteriorations were performed using various chloride solutions (NaCl, CaCl, MgCl₂) and Na₂SO₄ solution. The experimental results were compared with the observation results in order to determine the effect of major elements in seawater on the deterioration. The alkalis in seawater appear to accelerate alkali-silica reaction (ASR). The gel formed by ASR is alkali-calcium-silica gel which known to cause severe expansion and cracking in concrete. Carbonation causes the formation of abundant less-cementitious calcite and weaken the cement paste. Progressive carbonation significantly affects on the composition and stability of some secondary minerals. Abundant gypsum generally occurs in concretes subjected to significant carbonation, but thaumasite ($\{Ca_6[Si(OH)_6]_2 \cdot 24H_2O\} \cdot [(SO_4)_2] \cdot [(CO_3)_2]$) occurs as ettringite-thaumasite solid solution in concretes subjected to less significant carbonation. Experimentally, ettringite can be transformed to trichloroaluminate or decomposed by chloride ingress under controlled pH conditions. Mg ions in seawater cause cement paste deterioration by forming non-cementitious brucite and magnesium silicate hydrate (MSH).

Key words : concrete, seawater, deterioration, secondary minerals, carbonation

다양한 유해성 화학물질들이 콘크리트의 설치환경에 따라 외부로부터 유입될 수 있다. 해수에 의한 콘크리트의 성능저하 현상은 해수의 다양한 화학성분에 의한 복잡한 작용이 연관되어 있다. 따라서, 본 연구에서는 주요 해수 성분의 영향으로 인한 콘크리트 성능저하에 관련된 이차광물의 형성에 따른 광물학적, 미세 구조적 변화 특성에 대하여 연구하였다. 부산-경남의 해안지역의 기존 콘크리트 구조물들에서 성능저하특징을 관찰하고 콘크리트 시료를 채취하였다. 채취된 시료에 대한 암석학적분석과 XRD 및 SEM/EDAX 분석을 실시하여 골재와 시멘트페이스트의 화학적, 광물학적, 미세구조적 변화를 해석하였다. NaCl, CaCl, MgCl₂ 및 Na₂SO₄ 용액을 사용한 실내 콘크리트 변질 실험을 실시하였다. 변질실험 결과를 기존 콘크리트 시료에 대한 분석 결과를 비교함으로써 해수의 주성분들이 콘크리트의 성능저하에의 영향과 메커니즘을 분석하였다. 해수의 알칼리성분들은 알칼리-골재 반응을 가속화하며, 콘크리트의 심한 팽창과 균열을 발생하는 알칼리-칼슘-실리카겔을 형성하는 것으로 나타났다. 탄산화작용은 다량의 비교결성의 방해석을 형성하여 시멘트페이스트를 약화시키고 있다. 또한, 탄산화작용은 그 진행 정도에 따라 일부 이차광물들의 성분과 안정도에 현저한 영향을 미치는 것으로 나타났다. 탄산화가 현저히 진행된 콘크리트에는 다량의 석고가 형성되었

*Corresponding author: hmlee61@pusan.ac.kr

으나, 탄산화가 약하게 진행된 것에는 사우마사이트가 에트린자이트와 고용체를 형성하여 미세 균열을 발생하고 있다. 실험적으로, 에트린자이트는 염소의 유입으로 인하여 trichloroaluminate로 전이되거나 분해되는 것으로 나타났다. 해수의 Mg 이온은 비교결정의 브루사이트와 MSH (magnesium silicate hydrate)를 형성하여 시멘트 페이스트의 성능 저하의 원인이 되는 것으로 나타났다.

주요어: 콘크리트, 해수, 성능저하, 이차광물, 탄산화작용

1. 서 론

콘크리트는 하나의 복합재료 즉 그 원천이 광물질인 시멘트와 암석인 골재, 그리고 경화작용과 내구성을 향상시키기 위한 다양한 종류의 화학물질의 첨가물로 구성된 물질이다. 그리하여 초기 콘크리트 혼합 시는 물론 경화된 후에도 끊임없이 여러 가지 요인들에 의한 복잡하고, 다양한 광물학적 및 화학적 변화를 일으킴으로서 내구성에 영향을 미치는 성능저하가 발생한다. 성능저하는 알칼리-골재반응과 같은 내부적 요인이 원인이 되기도 하며, 콘크리트 구조물의 설치환경에 따라 외부로부터 유입될 수 있는 다양한 화학물질들과의 반응에 의해 콘크리트에 유해한 반응 생성물들을 형성함으로 성능저하를 유발할 수 있다. 콘크리트 구조물은 그 설치환경에 따라 해수, 오염된 지표수 및 지하수, 토양수, 대기 등으로부터 화학 성분이 유입되어 성능저하를 유발 할 수 있으며, 콘크리트 도로에서는 제설제가 성능저하의 원인이 될 수도 있다(AI-Amoudi, *et al.*, 1992; Bonen and Shark, 1994). 따라서, 다양한 주위 환경 조건에 따른 외부 화학물질의 유입에 의한 콘크리트 광물학적 및 화학적 변화 특성, 유해성 반응 생성물의 생성 메커니즘과 이의 성능저하에 연관성이 규명됨으로서, 콘크리트 내구성을 향상시키기 위한 다양한 방지책 내지 개선책을 개발 할 수 있다. 이러한 콘크리트의 내·외적인 화학반응의 산물인 이차생성광물에 의한 콘크리트 내구성저하 현상에 대한 연구에는 광물학적 및 지구화학적인 지식이 요구되는 분야로서, 물-광물상호반응, 광물의 특성과 형성조건, 안정도, 미세구조에 대한 연구가 포함되어야 한다.

콘크리트의 설치환경에 따른 내구성 저하 한 요인으로 해수의 영향을 들 수 있다. 해수의 영향에 의한 성능저하로서 콘크리트의 중성화와 철근의 부식의 원인이 되는 탄산화작용이 일반적으로 알려져 있다(Taylor, 1990; 김문한, 1992; 이종득, 2002). 그러나, 해수에는 Na, Mg, K, Ca, Cl, SO₄ 등의 다양한 화학원소들이 포함되어, 콘크리트의 성능저하와 관련된 다양한 화학반응과 반응생성물들을 형성할 수 있다. 따라서, 해수

성분에 의한 콘크리트내 구성 광물의 변화 양상을 탄산화작용과 연계한 종합적인 연구가 필요하다. 본 연구에서는 부산-경남의 해안 부근에 설치된 도로, 해변 축대와 교각 등의 콘크리트 구조물에서 나타나는 콘크리트의 성능저하현상에 대한 조사를 실시하고 그에 수반된 광물학적, 지구화학적 및 미세 구조적 변화 특징에 대하여 조사하였다. 그리고, 염소계 화학물질들(NaCl, CaCl₂, MgCl₂)과 황산염(Na₂SO₄)을 사용한 실내 변질 실험을 수행하여, 콘크리트내의 특징적인 구성광물의 변화와 수반되는 유해성 이차반응들의 형성특징을 해수의 영향을 받은 해안지역 콘크리트 비교 분석함으로써, 해수에 의한 콘크리트 성능저하 양상과 그 원인을 종합적으로 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

부산-경남의 일부 해안지역의 콘크리트 구조물들에 나타나는 성능저하와 연관된 변질양상을 관찰하였다. 기존 구조물들의 콘크리트 시료채취는 대부분 용이하지 않았으므로, 재 건축 등으로 여건이 허용되는 곳에서 콘크리트 시료를 한정 수집하였다. 또한, 콘크리트의 균열부에서 유출되는 침전물도 채취하였다. 수집된 콘크리트 시료들은 연마시편과 연마박편을 제작하여 편광/산사현미경으로 일차적으로 관찰하였으며, 전자현미경(SEM)과 EDAX(Energy dispersive X-ray Analysis)를 통하여 콘크리트 내 시멘트 페이스트의 구성광물과 미세 조직을 조사하였다.

2.1. 용해성 이차광물분석

채취된 콘크리트에 포함된 시멘트 페이스트의 구성 광물성분들의 종류, 형태적 특징 및 이차광물의 생성특징을 자세히 분석하기 위해 콘크리트로부터 가능한 시멘트페이스트를 분리하였다. 콘크리트를 파쇄하여 일차적으로 굵은 골재와 모르타르를 분리한 후, 모르타르는 다시 70번 표준체(0.21 mm)로 분리하여 모르타르에 포함된 잔 골재의 양을 가능한 줄이도록 하였다. 콘크리트에서 분해 및 이차적으로 생성될 수 있는 용해성

광물들의 변화특징을 식별하기 위한 실험을 위해, 체 분리된 분말시료(20 g)를 증류수(50 ml)와 혼합 48시간 반응시켜 용해성 물질을 용해하였다. 실험 중 용액의 pH가 강하할 경우에는 NaOH 용액을 사용 8.0 이상을 유지하도록 하였다. 반응 후 5,000 rpm으로 원심 분리하여 잔류물질과 여액을 분리하였으며, 여액은 상온에서 건조하여 재 침전되는 물질을 수집하도록 하였다. 각 단계의 시료들을 XRD와 SEM/EDAX 분석함으로써 시멘트페이스트내의 잔류물질과 용해성 이차반응생성물의 변화특징을 식별하였다.

2.2. 실내변질실험

실내 변질 실험은 해수의 주성분인 Cl, Na, SO₄, Mg에 대한 시멘트 페이스트의 성능저하의 영향을 평가하기 위하여 0.75 M의 NaCl, CaCl, MgCl₂, Na₂SO₄ 용액을 사용하여 실시하였다. 실험에는 시멘트-골재의 중량비가 1:2.25이며, 플로우치 105-120의 범위로 제작되어 28일간 수중 양생한 모르타르가 사용되었다. 모르타르 시료는 약 3 cm×1.5 cm×1.5 cm의 크기로 절단하고, 2개의 절단된 시료를 200 ml 용액을 담은 polymethy pentene 용기에 넣어 58°C를 유지하는 항온기에 보관하여 반응시켰다. 이때, 용액은 NaOH 용액을 사용하여 초기 pH를 10.5 이상으로 유지함으로써 낮은 pH에 의한 콘크리트의 영향을 제거하였다. 건조(dry)/습윤(wet), 동결(freeze)/용해(thaw) 실험도 병행 실시하였다. 이에 대한 자세한 실험 방법은 이효민과 황진연(2003)에 기재되었다. 실험은 육안으로 콘크리트 시료에서 표면부식과 균열과 같은 변질 양상을 보이는 시점에서 중단하였다. 변질 실험 후 시료는 연마박편을 만들어 편광현미경 및 SEM/EDAX 분석을 실시하였다.

전자현미경과 EDAX 분석은 한국 기초과학연구원 부산 분소와 미국 아이오와 주립대학에서 HITACHI S-4200와 HITACHI S-2400 reduced vacuum 전자현미경을 사용하여 실시하였으며, 가속전압은 15KV와 20KV를 사용하여 관찰하였으며, EDAX 분석은 콘크리

트의 주요 구성 요소인 Si, Al, K, Na, Ca, Mg, O, S, Cl에 대하여 실시하였다.

3. 시멘트의 구성요소

시멘트는 그 종류가 다양하나, 일반적으로 시멘트라고 부르는 것은 포틀랜드 시멘트를 지칭한다. 포틀랜드 시멘트의 주 구성 화합물들은 규산3석회(tricalcium silicate, C₃S), 규산2석회(dicalcium silicate, C₂S), 알루미늄산3석회(tricalcium aluminate, C₃A), 철알루미늄산4석회(tetracalcium aluminoferrite, C₄AF)이다(Table 1). 이들 시멘트 조성광물들은 물이 가해질 때 수화반응을 일으켜 수화물들을 형성함으로써 경화되어 시멘트 페이스트를 형성한다. 이들에 의한 시멘트의 주요한 수화반응은 Table 1에 정리하였다. 보통의 포틀랜드 시멘트에는 C₃S와 C₂S가 약 75% 정도 무게비로 포함되어 있으며, 시멘트 광물로서 이들은 alite와 belite로 각각 불리워진다. 이들은 수화반응에 의해서 규산석회 수화물(calcium silicate hydrate, CSH)과 포틀랜드이트(calcium hydroxide, Ca(OH)₂)를 형성한다. 이때 규산석회 수화물을 tobermorite gel이라고 부르며 콘크리트의 주 교결 물질이 되며, 수화된 시멘트 페이스트의 50 wt.%를 차지하고, 포틀랜드이트는 25 wt.%를 차지한다.

4. 결과 및 토의

4.1. 현장 관찰에 의한 성능저하 양상

해안지역의 콘크리트들에서 일반적으로 나타나는 성능저하 현상으로서 시멘트 페이스트가 심하게 부식되어 골재가 표면으로 돌출되어 있거나, 골재가 시멘트 페이스트로부터 탈착되어 있음이 종종 관찰된다. 이러한 성능저하 양상을 보이는 시멘트 페이스트를 자세히 관찰하면 백색의 침출물들이 다량 형성되어 있음이 관찰된다. 해안 축대를 잘 관찰해보면 하부의 해안 모

Table 1. Primary compounds of Portland cement (Modified from Kosmatka and Panarese, 1990).

Compound	Abbreviation*	Chemical formulas	Hydration
Tricalcium Silicate	C ₃ S	3CaO · SiO ₂	2C ₃ S+6H=C ₃ S ₂ H ₃ +3c
Dicalcium Silicate	C ₂ S	2CaO · SiO ₂	2C ₂ S+4H=C ₃ S ₂ H ₃ +3c
Tricalcium Aluminate	C ₃ A	3CaO · Al ₂ O ₃	C ₃ A+12H+c=C ₃ AcH ₁₂
Tetracalcium aluminoferrite	C ₄ AF	3CaO · Al ₂ O ₃ · Fe ₂ O ₃	C ₄ AF+10H+2c=C ₆ AFH ₁₂

*C=CaO, S=SiO₂, A=Al₂O₃, A=Fe₂O₃, H=H₂O, c=Ca(OH)₂

래와 접하는 부분에서 특히 많은 양의 백색 침전물이 생성 유출되고 있음을 잘 볼 수 있다. 이러한 시멘트 페이스트에서의 성능 저하 현상은 해수의 역류가 발생하는 해안 하천의 많은 교각의 하부에서도 잘 관찰된다. 해변의 콘크리트 축대와 해변도로에서 심하게 균열이 발생한 경우가 많았으며, 균열은 불규칙하게 전파된 양상을 나타내고 있으며, 일부 균열에서는 백색의 침전물이 유출되고 있다. 구조물에서 발견되는 철근의 경우에는 심하게 부식되어 있음이 잘 관찰된다.

일부 구조물의 콘크리트에서는 굵은 골재 주변에 육안으로 관찰되는 반응환이 형성되어 있는데 이는 알칼리-골재 반응의 결과 생성된 반응환들로서 현미경관찰 시 반응환 주위에 알칼리-실리카겔이 형성되어 있음이 종종 관찰된다.

해수에는 평균적으로 20 g/kg의 Cl^- , 11 g/kg의 Na^+ , 2.8 g/kg의 SO_4^{2-} 와 1.3 g/kg의 Mg^{2+} 이온들이 포함되어, 그 외 소량의 다양한 화학물질들이 포함되어 있다 (Drever, 1988). 상기한 해안부근의 콘크리트 성능저하 현상은 해수에 포함된 이들 주성분들의 영향이 클 것이다. 따라서, 이들 성분의 작용에 따른 콘크리트내 구성 광물 성분의 변화와 열화에 영향을 미치는 새로운 이차 생성 광물들의 형성과 변화 특성을 중심으로 기술하였다.

4.2. XRD에 의한 시멘트 페이스트의 구성광물성분 변화 분석

콘크리트 시료에서 분리된 모르타르의 XDR분석에 의한 구성 광물 성분의 변화를 살펴본 결과 해안 지역의 콘크리트에서는 다량의 방해석이 검출되고 있다. 성능저하현상을 보여주는 많은 콘크리트에서는 수화 시멘트의 25 wt.%를 구성하는 포틀랜드이트의 함량이 적으며, 방해석의 함량이 높게 나타났다(Fig. 1). 특이한 양상은 XRD 분석으로 석고의 회절선(7.52 Å)이 나타난다. 석고 회절선의 크기로 보아서 상당량이 포함되어 있는 걸로 생각된다. 일부 시료에서는 석고의 회절선 대신 7.96 Å의 회절선을 가지는 물질이 형성되어 있음도 관찰되었다. 이와 같은 이차 생성될 수 있는 광물들을 시멘트 수화물들과 구분하고 또한 이들 물질의 안정도를 판정하기 위하여, 증류수에 모르타르 분말시료를 이틀간 반응시켜 용해 후 재 침전 가능한 물질을 분석하였다. 콘크리트의 수화물들과 이차 생성 광물들 중 일부는 강화된 pH조건에서 종종 분해되거나 용해되어 다른 광물들을 생성 할 수 있다(Day, 1990). 모르타르를 5,000 rpm으로 원심분리 후의 잔류물질에

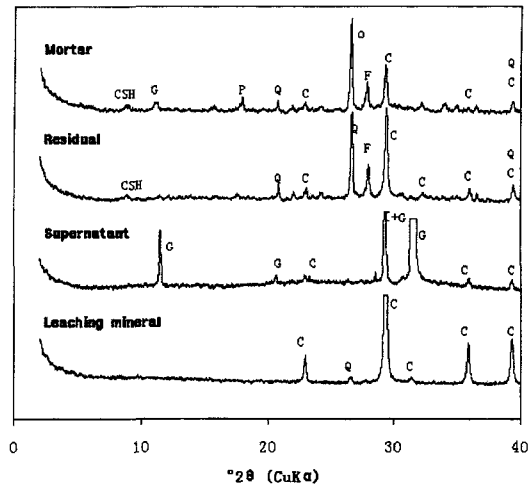


Fig. 1. X-ray diffraction patterns showing constituent mineral changes in mortar separated from deteriorated concrete samples collected from a beach embankment. Mortar: mortar separated by sieve No. 74, Residual: residues of mortar after immersion of mortar in distilled water, Supernatant: precipitated material from the supernatant solution after drying in room temperature, Leaching mineral: materials leached out from cracks developed in concrete structures, C: calcite, Q: quartz, P: portlandite, G: gypsum, CSH: calcium silicate hydrate.

서는 소량의 골재의 구성 광물들과 함께 시멘트 수화물들과 방해석이 검출되었으나, 포틀랜드이트와 석고와 7.96 Å의 회절선은 소멸되었다(Fig. 1). 분리된 용액을 실내온도에서 천천히 건조시킨 후 생성된 침전물에 대한 XRD 분석 결과, 침전물로서 다량의 방해석과 석고가 다시 생성되며, 일부 지역의 시료에서는 소금(halite)의 결정도 생성되는 것으로 나타났다. 7.96 Å의 회절선을 나타내는 시료에서는, 잔류 물질에서의 이 회절선의 소멸과 함께 용해 후 재 침전된 물질에서 석고가 형성되는 것을 볼 수 있다. 이 사실로 보아, 7.96 Å의 회절선을 나타내는 물질은 수용성 물질로서, 알칼리 성분인(Na 혹은 K)를 포함하는 알칼리-황산염 혹은 알칼리-칼슘-황산염의 형태로 존재하는 광물일 가능성이 큰 것으로 생각된다.

포틀랜드이트 회절선의 축소 및 소멸과 대신 방해석의 새로운 형성은 물의 침투가 있을 경우 유발되는 낮은 pH조건에서 탄산화가 급속히 이루어짐을 시사한다. 따라서, 탄산화가 진행되는 콘크리트에서 황산염의 추가는 콘크리트에 석고를 생성시키거나, 알칼리-황산염 혹은 알칼리-칼슘-황산염의 형태로 존재하는 것으로 생각된다. 이들은 강화된 pH 조건에서 쉽게 용해되어 석고를 재 침전시키고, 나머지 양이온들(알칼리 이온으로

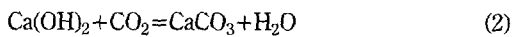
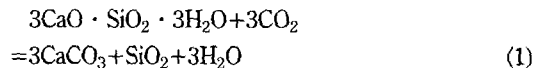
사료됨)은 물 속에 잔류하거나 혹은 용해된 염소이온과 결합하여 소금(halite)과 같은 염화물로 재 침전되는 것으로 생각된다. 특히, 소금 결정의 검출은 해안지역의 콘크리트가 해수의 영향을 직접 받은 것을 시사한다.

4.3. 성능저하에 관련된 이차광물 생성 작용

4.3.1. 알칼리 탄산화작용

페이스트의 약화에 따른 골재가 탈착되거나 노출된 콘크리트에서 분리된 페이스트에 대한 XRD분석에 의한 구성 광물 성분의 변화를 살펴본 결과 해안 지역의 콘크리트에서는 상기한 바와 같이 다량의 방해석이 검출되고 있다. 탄산화의 정도는 XRD분석에 의해 포틀랜드다이트의 회절선이 낮아짐과 동시에 방해석의 회절선이 증가되는 것으로 인지할 수 있다. 탄산화가 현저히 진행된 콘크리트 구조물들에서는 많은 균열과 함께 종종 균열부에서 백색의 침전물이 유출되고 있으며, 이들 침전물들은 결정도가 좋은 방해석으로 주로 구성되어 있음이 XRD 분석과 전자현미경 관찰로 확인되었다(Fig. 2).

탄산화(carbonation)는 시멘트 수화물이 대기중의 이산화탄소와 결합하여 방해석과 다른 물질을 형성시키는 작용이다(Taylor, 1990; 김문한, 1992; 이종득, 2002). 이러한 탄산화작용은 이론적으로 규산칼슘수화물의 분해작용으로 인한 탄산화가 이루어 질 수 있으나(식 1), 시멘트의 주 구성 수화물인 포트랜드다이트가 대기중의 이산화탄소와 반응하여 방해석을 형성시키는 것이 일반적이다(식 2):



이러한 반응은 콘크리트의 pH를 12~13로 유지시키는 강알칼리성의 포트랜드다이트가 pH 8.5~10 정도의 방해석을 생성시킴으로서 콘크리트의 pH를 중성화시킴으로서 중성화 반응이라고도 한다. 탄산화작용은 염화물이 존재할 경우에 더욱 현저히 진행되는 것으로 알려져 있다. 이러한 중성화 반응에 의해 콘크리트 내부의 세공용액의 pH가 지속적으로 낮아지게 되면, pH 하강을 억제하여 세공용액의 pH를 강알칼리성으로 유지하기 위한 고상의 포틀랜드다이트의 용해가 일어난다. 따라서, 시멘트 페이스트의 주 구성성분인 고상의 포틀랜드다이트의 용해에 따른 미세공극을 형성함으로써 페이스트의 약화를 유발하게된다(식 2). 그리고, 알칼리가 존재할 경우 더욱 쉽게 이산화탄소를 흡수하여 알칼리

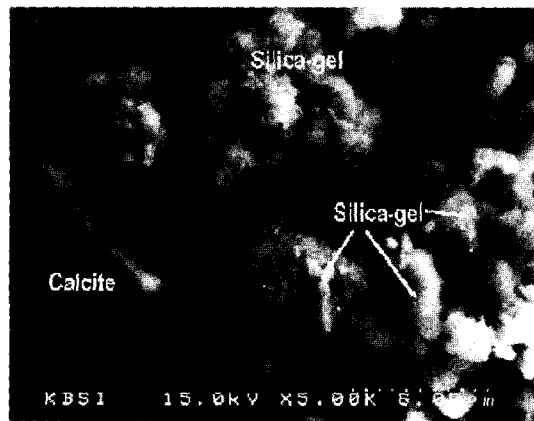
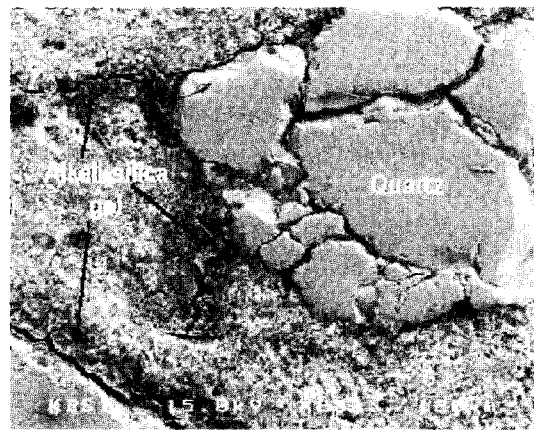
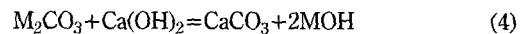
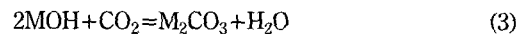


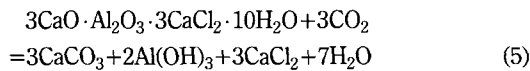
Fig. 2. SEM microphotographs showing alkali-silica gel. (Top) alkali-silica gel formed with association of fine aggregates, (Bottom) calcite and alkali-silica gel observed from leachate formed in concrete structure.

탄산염을 생성시켜 탄산화작용을 가속화 할 수 있다(식 3, 4).



여기서 M은 알칼리(Na 혹은 K)이다(이종득, 2002). 콘크리트에 알칼리 염화물 혹은 바다물이 침투할 경우, 콘크리트에서 상기의 이유로 포트랜드다이트의 용출이 가속화되어 시멘트페이스에는 더 많은 공극을 생성시키고, 용해된 칼슘이온은 탄산화에 의해 방해석을 만들게 된다(Heffman, 1984). 이러한 작용의 결과 형성된 공극은 염화물의 침투를 가속화함으로써 시멘트 페이스트의 지속적인 성능저하를 유발한다. 또한 철근 구조물일 경우에 염소 이온에 의한 철근부식을 가속화하여 구조물을 불안정을 초래하게 된다. 콘크리트 내부의 철근부식은 철근의 체적을 약 2.5배로 팽창하므로

서 그 팽창압으로 피복콘크리트의 균열을 발생한다(김문환, 1992). 이러한 철근의 현저한 부식현상이 해안지역의 콘크리트에서 자주 관찰되었다. 염소이온은 콘크리트내부에 잔류하거나, 수화 알루미늄산 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 탄산화작용이 현저해짐에 따라 콘크리트내의 pH가 강하할 경우 분해되어 다시 콘크리트내부에 염화물을 재 공급할 수 있는 것으로 알려져 있다(Day, 1992; 이종득, 2002):



4.3.2. 알칼리-실리카 반응

알칼리 골재반응(alkali aggregate reaction; AAR)은 알칼리-실리카 반응(alkali silica reaction; ASR)과 알칼리-탄산염 반응(alkali carbonate reaction; ACR)의 두 가지 유형이 알려져 있다. 이 중에서 알칼리-실리카 반응은 시멘트의 알칼리(K와 Na)가 반응성 골재의 규산염(SiO_2)성분과 반응하여 알칼리-실리카겔을 혹은 알칼리-칼슘-실리카겔을 형성시키는 반응이다(Taylor, 1990, British Cement Association, 1992). 생성된 겔은 다량의 물을 흡수하여 팽창함으로써 콘크리트의 균열을 유발하게된다. 탄산화작용이 진행된 해안부근의 화산암과 퇴적암이 골재로 사용된 콘크리트에서 알칼리-실리카 반응의 결과 생성된 반응환들이 골재내부에 형성되어 있는 것이 육안으로도 종종 관찰되기도 한다. 이들 반응환들은 육안으로 관찰할 경우 풍화테와 그 구별이 어려운 경우도 있으나, 이들 반응환이 형성된 골재를 편광현미경과 전자현미경으로 자세히 관찰하면, 골재와 시멘트 페이스트에 미세 균열이 발생되고 있으며, 반응환 부근 혹은 균열 내부에 알칼리-실리카겔이 생성되어 있다. 육안으로 뚜렷한 골재의 반응환이 인지되지 않은 경우에도, 현미경 상으로 골재의 균열과 함께 균열부에 겔의 생성으로도 알칼리 반응이 인지되기도 한다. 또한, 일부 콘크리트의 세립골재의 석영주위에서 알칼리-실리카겔의 생성된 경우도 관찰되었다(Fig. 2). 이러한 알칼리-골재 반응이 현저히 나타나는 콘크리트 구조물들에서는 균열이 발생하고 있음이 관찰되고, 일부 균열부에서 백색의 침전물이 유출되고 있다. 전자현미경을 통한 자세한 EDAX분석으로 침전물에는 알칼리-실리카겔과 함께 탄산화작용의 결과 형성된 많은 양의 방해석들이 포함되어 있음을 알 수 있다(Fig. 2). 해안지역의 콘크리트에 형성되는 실리카겔을 EDAX로 자세히 분

석한 결과, 생성된 실리카겔은 알칼리-칼슘-실리카겔형의 성분을 가지며, 대체적으로 Na와 Ca 이온의 함유량은 많으나, 소량의 K 만이 포함되어 있다(Table 2). 이는 해안지역에서 해수에 포함된 Na 이온이 알칼리-실리카 반응의 가속화에 기여함을 보여 주는 것으로 생각되며, 탄산염화 작용에 의한 영향으로 많은 양의 Ca 이온이 겔에 포함되는 것으로 생각할 수 있다. 그리고, Ca 이온의 함유량은 균열부의 침출물에서 그 함량이 증가하는 경향을 나타낸다. Aquino *et al.*(2001)에 의하면, 높은 Ca 함량과 상대적으로 낮은 Na 혹은 K의 함유량을 가지는 알칼리-칼슘-실리카겔을 형성하는 경우에는, 다른 유형의 알칼리-실리카겔보다 더욱 현저한 팽창이 수반되어 내구성이 현저히 저하되며, 겔의 양은 가용한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 양과 실리카의 양에 좌우된다 한다. 따라서, 해안지역에서 해수의 영향이 우려되는 곳에서는 반응성 골재에 의한 알칼리-골재반응에 의한 성능저하는 더욱 현저해지며, 약한 반응성을 나타내어 일반적인 알칼리-골재 반응 시험인 ASTM 227을 통과한 골재의 경우도 해수로부터 추가된 알칼리에 의해 알칼리-골재반응이 가속화될 것이다. 알칼리 농도가 증가함에 따른 알칼리-골재반응에 의한 팽창율의 증가는 연구된 바 있다(Berube and Frenette, 1994, 전쌍순 등, 2003). 따라서, 알칼리-골재반응에 대한 대책이 해안지역의 콘크리트 구조물의 설치시 고려되어야 할 것이다.

4.3.3. 에트링자이트(ettringite)의 형성과 변화 특성

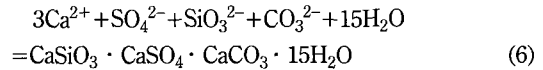
해수에 포함된 SO_4^{2-} 이온은 콘크리트에 유해한 석고와 에트링자이트 (ettringite, $\{\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_3]_2 \cdot 24(\text{H}_2\text{O})\}(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)와 같은 황산염 이차광물의 형성에 기여할 수 있다. 특히, 에트링자이트는 주상의 6면을 인지할 수 있는 육방정계의 결정형을 가지는 광물로서, 콘크리트에 팽창과 균열을 유발함으로써 콘크리트의 암(cancer of concrete 혹은 concrete bacillus)으로 일컬어지는 광물이다(Day, 1992; Wolter, 1996). 연마편을 통하여 전자현미경으로 관찰 할 경우, 주로 크고 작은 크기의 기포를 충전하여 생성되나, 골재와 페이스트의

Table 2. Representative chemical composition of alkali-silica gel(from EDAX analyses).

	Gel in cement paste(Range, %)	Gel in Leachate (Range, %)
Na	2.31-36.47	10.05-31.37
K	2.27-10.47	1.22-8.47
Ca	1.22-33.58	0.94-48.33
Si	33.00-73.51	39.02-75.46

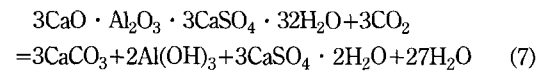
접합부 틈과 이미 존재하는 균열 등에서도 관찰된다(Lee and Cody, 2002). 많은 경우, 에트링자이트로부터 미세 균열이 페이스트로 전파되고 있다. 일부 해안지역 콘크리트 중 에트링자이트가 생성되고 있음이 관찰되며, 울산 부근의 해안지역에서 채취된 콘크리트에서는 사우마사이트(thauasite, $\{Ca_6[Si(OH)_6]_2 \cdot 24H_2O\} \cdot [(SO_4)_2] \cdot [(CO_3)_2]$)가 에트링자이트와 고용체(solid-solution)를 형성하고 있는 것이 확인되었다(Fig. 3). 사우마사이트는 규소가 에트링자이트내의 알루미늄을 치환하고, $3SO_4^{2-}$ 와 2개의 물분자($2H_2O$) 대신에 $2SO_4^{2-}$ 와 $2CO_3^{2-}$ 로 치환된 형태를 이루는 광물이다. 같은 위치에서 수반된 에트링자이트와 사우마사이트고용체는 순수한 에트링자이트와 약간의 형태적인 차이를 관찰할 수 있는데, 에트링자이트는 침상의 조직을 뚜렷하게 나타내나, 에트링자이트/사우마사이트고용체는 이러한 침상 조직이 희미해진 양상을 보여준다(Fig. 3). Sahu *et al.*(2002)에 의하면, 사우마사이트는 에트링자이트와 달리 연마편으로 관찰할 경우 깃털 구조를 보이는 특징이 있다한다. 이들 광

물들이 형성된 해안지역의 콘크리트는 해수에 의한 탄산화가 약하게 진행된 것으로 분석되었다. 탄산화작용이 일어남에도 콘크리트 내의 pH의 현저한 하강($pH < 10.5$)이 일어나지 않으며, 식(1)에서와 같이 규산석회 수화물의 분해에 의해 콘크리트의 세공 용액 중에 Si 성분이 증가되면, 해수에 포함된 황산염에 의해서 생성된 에트링자이트가 세공용액 중의 Si와 탄산이온의 치환작용에 의하여 사우마사이트를 부분적으로 생성하거나, 혹은 사우마사이트가 다음의 반응(식 6)에 의해서 형성될 수 있을 것으로 생각된다:



위의 식에서 M은 알칼리이다. 그러나, 실제 해안지역의 구조물들에서 채취된 콘크리트를 분석한 결과, 순수한 사우마사이트의 형성은 관찰되지 않았으며, 사우마사이트는 에트링자이트와 수반되어 고용체로 나타났다. 고용체의 형성은 해수에서 공급된 황산염에 의해 먼저 에트링자이트가 형성되고 사우마사이트는 그후에 탄산화가 진행됨으로 치환 작용에 의하여 해안지역의 일부 콘크리트에서 생성된 것으로 생각된다.

그러나, 탄산화작용이 심하게 진행된 콘크리트에서 분리된 시멘트 페이스트의 XRD 분석에서는 전술한 바와 같이, 다량의 방해석과 석고 혹은 7.9 \AA 의 peak를 나타내는 물질이 다량 포함되어 있다(Fig. 1). 이런 경우는 두 가지 경우로 해석 가능한데, 그 첫째 가능성은 콘크리트의 탄산화가 진행됨에 따라 콘크리트의 중성화에 의한 현저한 pH강하가 수반된 경우로서, pH 10.5 이상에서 안정적으로 존재하는 에트링자이트 혹은 사우마사이트가 형성되지 못하거나 분해되는 경우를 생각할 수 있다(Day, 1992, 이효민과 황진연, 2003). 에트링자이트의 분해는 다음 식에서와 같이 방해석과 석고를 형성하게 된다.



두 번째의 경우는 해수로부터 기원된 염분의 침투로 인한 알칼리 이온의 농도증가에 의한 영향을 고려할 수 있다. 증가된 알칼리는 에트링자이트의 용해도를 증가됨으로 침전이 어려워지며 황산염이온은 알칼리 황산염(Na_2SO_4 혹은 K_2SO_4)으로 존재하거나 혹은 석고를 형성한다(Day, 1992). 전자현미경을 통한 분석 결과, 탄산화가 현저히 진행된 해안지역의 콘크리트에서는 에트링자이트는 생성되지 않으며, 다량의 석고($CaSO_4 \cdot$

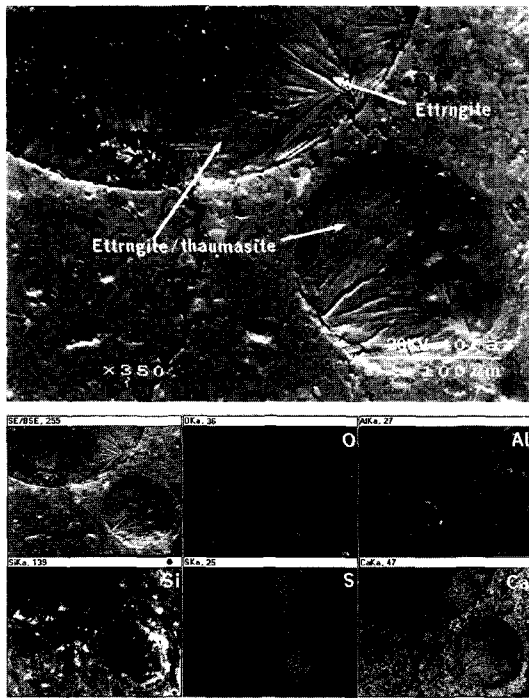


Fig. 3. SEM microphotograph and EDAX maps showing ettringite and ettringite-thauasite solid solution phase formed in cement paste of concrete embankment near the costal area of Ulsan, Korea. Note that ettringite-thauasite phase show slightly different morphology with ettringite. Ettringite shows more needle-like form, whereas ettringite-thauasite phase shows a feather-like morphology.

$2\text{H}_2\text{O}$)가 방해석과 함께 생성되었음이 확인되었다(Fig. 4). 그리고, 시멘트페이스트에서 용해 후 재 침전 과정으로 분리된 광물들에 소금결정이 포함되어 있는 경우로 보아, 해수의 작용에 의한 현저한 탄산화는 이러한 작용을 잘 시사하고 있다.

해안부근의 콘크리트에서 에트린자이트/사우마사이트 혹은 석고와 같은 황산염 광물들의 생성에는 황산염(SO_4)의 공급이 필수적이다. 황산염이 해수로부터 다른 염들과 함께 콘크리트로 유입되어 농축되는 경우도 생각할 수 있다. 그러나, 본 연구로 확인된 많은 양의 황산염의 존재와 이로 인한 다량의 석고를 침전을 유발하기에는 해수 기원에 의한 황산염의 추가로는 충분한 설명이 되지 않는 의문점으로 남는다. 콘크리트내의 과다한 황산염의 존재는 사용된 시멘트에 과다한

황산염이 포함된 경우와 구조물 시공 시 레미콘의 콘크리트의 경화 억제를 위한 황산염을 사용에 대해 의심해 볼 수 있다.

4.4. 변질 실험 결과와 비교 분석

Na_2SO_4 로 처리한 콘크리트 시료의 가장 현저한 특징은 팽창과 함께 다량의 균열이 발생함과 동시에 콘크리트 표면이 약화되어 아주 쉽게 부스러지며 골재가 시멘트 페이스트로부터 쉽게 탈착되는 양상을 보여주는 것이다. 전자 현미경과 EDAX를 통하여 관찰한 결과 많은 양의 에트린자이트 Na_2SO_4 로 처리한 콘크리트 시료에 형성됨이 관찰되었다. 알칼리-탄산염암 반응을 나타내는 돌로마이트를 골재로 사용한 콘크리트 시료에서 발견되는 많은 에트린자이트에 상당량의 Si가 에트린자이트 구조내의 알루미늄을 부분적으로 치환하여 일부가 사우마사이트를 형성하고 있는 것이 발견되었다(이효민과 황진연, 2003). 이는 탈백운석화작용(dedolomitization)의 결과 상당량의 CO_3^{2-} 발생하게 됨으로서 이들 탄산염이 황산염을 치환 가능하게 된다. 최근 연구 결과에서도, 사우마사이트는 많은 경우에 탄산염을 공급할 수 있는 탄산염암을 골재로 하며 황산염이 공급되는 경우에 형성되는 것으로 보고되어지고 있다(Gaze and Cramond, 2002; Hartshorn *et al.*, 2002).

일반적으로 콘크리트에 염화물이 공급될 경우 염화물은 콘크리트에 잔류하거나, 시멘트 페이스트의 규산 3알루미늄산(C_3A)과 염소의 반응으로 클로로알루미늄산염(chloroaluminate)를 형성하는 것으로 알려져 있다(Day, 1992; Kurdowski *et al.*, 1994; 이효민과 황진연, 2003). 클로로알루미늄산염은 프리델염(Friedel's salt)이라 불리는 모노클로로알루미늄산염(monochloroaluminate, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)과 트라이클로로알루미늄산염(trichloroaluminate, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCl}_2 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)으로 구분된다. 에트린자이트를 함유한 콘크리트 시료를 0.75 M NaCl과 CaCl_2 용액에 넣어 용액의 pH를 강알칼리성을 유지한 실험 결과, 시멘트 페이스트의 약한 탄산화 함께, 염소의 공급으로 기존의 에트린자이트가 트라이클로로알루미늄산염(trichloroaluminate)으로 전이됨을 관찰되었다(Fig. 5). 전자현미경과 EDAX 분석으로 염소가 에트린자이트의 황산염을 부분 또는 완전한 치환한 양상이 관찰됨으로서, 생성되는 트라이클로로알루미늄산염은 에트린자이트와 유사한 결정구조를 가지며, 간단한 치환 반응(식8)의 결과로 생성되는 것으로 생각된다.

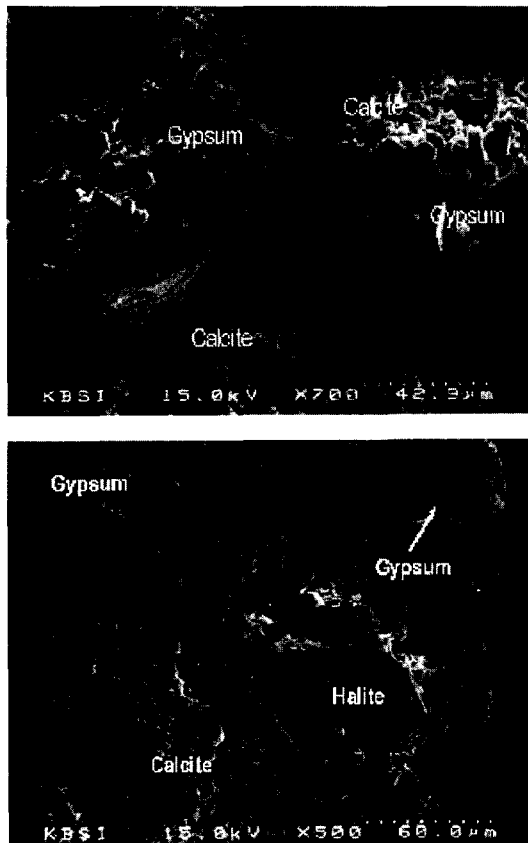
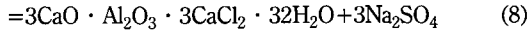
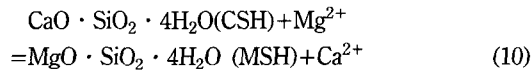
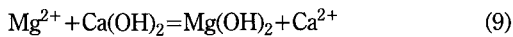


Fig. 4. SEM microphotographs showing secondary minerals separated from cement paste of deteriorated concrete subjected to significant carbonation. Abundant calcite and gypsum can be re-precipitated from solution that produced by immersion of cement paste of deteriorated concrete into distilled water. Note that re-precipitation of halite indicates that the concrete is influenced by seawater.



그러나, 실험 결과와 달리, 해안지역 콘크리트에서는 이들 광물의 형성을 직접 확인 할 수 없었으나, 시멘트 페이스트에는 아주 미세한 클로로알루미늄산염을 형성하고 있거나, 식 5의 반응과 같이 탄산화가 현저히 진행됨에 따라 이들 광물들이 분해되어 염소이온으로 콘크리트 내부에 잔류하고 있는 것으로 생각된다.

그 외 해수의 성분의 영향으로 생성 가능한 광물들은 해수로부터의 Mg의 유입에 의한 브루사이트(brucite)와 MSH(magnesium silicate hydrate)의 형성을 생각 할 수 있다. Mg 이온은 시멘트 페이스트의 포트랜드아이트를 치환하여 브루사이트를 형성하거나(식 9), CHS(calcium silicate hydrate)를 비교결성 물질인 MSH(magnesium silicate hydrate)로 전환시킬 수 있다(식 10):



MgCl₂ 용액을 사용한 변질 실험 결과, 시멘트 페이스트에는 다량의 브루사이트 형성되고 CSH의 MSH

(magnesium silicate hydrate)로 변화됨이 SEM/EDAX 분석으로 나타났으며, 그 결과 페이스트의 교결성이 약화되어 골재의 탈착이 현저히 발생하였다. 특히, MSH는 습윤/건조 과정을 거침으로 다량의 수축성 균열을 유발하였다. 변질 실험에서와 같이 현저한 브루사이트와 MSH의 형성을 실제 구조물에서 채취된 시료에서 전자현미경과 EDAX분석을 통한 직접적인 확인은 어려웠으나, 실험에서와 같은 작용에 의하여 해안지역에서 해수의 영향을 받은 콘크리트의 성능저하에 영향을 준 것으로 생각된다.

5. 결 론

이상의 해안지역의 콘크리트에서 관찰된 구성 광물의 변화 및 이차광물의 산출 양상을 변질 실험 결과와 종합적으로 비교 분석한 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) 해안부근의 콘크리트는 해수의 영향으로 알칼리-탄산염화가 현저히 진행되어, 시멘트페이스트와 균열부의 침전물로서 다량의 방해석을 형성시키고 있으며. 다른 이차반응생성물들에 영향을 미치고 있다.

(2) 해수의 알칼리 성분은 알칼리-골재 반응을 촉진하며, 알칼리-실리카 반응의 결과 생성되는 겔은 높은 Na와 Ca의 함량을 가진 알칼리-칼슘-실리카겔형이 우세한 것으로 나타났다.

(3) 에트린자이트 혹은 에트린자이트/사우마사이트의 고용체가 탄산염화가 약하게 발생한 일부 해안지역 콘크리트에서 발견된다. 그러나, 많은 경우 해안지역의 탄산염화가 현저히 진행된 곳에서는 이들 광물은 거의 발견되지 않으며, 많은 양의 석고가 생성되어 있다.

(4) 염소이온은 에트린자이트의 황산염을 부분 또는 완전히 치환하여 유사 결정구조의 트리클로로알루미늄산염을 형성한다. 이는 콘크리트의 중성화가 현저히 진행됨에 따라 분해되어 석고와 방해석을 형성 할 수 있다.

(5) 상기와 같이 해수에 의한 황산염의 공급은 탄산화의 진행 정도와 염화물의 공급 정도에 따라 다양한 이차 광물의 형성에 기여하여, 그에 수반되는 다양한 정도의 성능저하에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

(6) 해수의 Mg 이온은 비교결성 브루사이트와 MSH의 형성으로 시멘트 페이스트의 약화를 유발하는 성능저하에 영향을 미친 것으로 생각된다.

(7) 해수에 의한 콘크리트의 성능 저하는 해수의 다양한 성분에 따라 각각 특징적인 성능저하를 유발하는 이차반응생성물들을 형성함으로써 종합적인 내구성 저

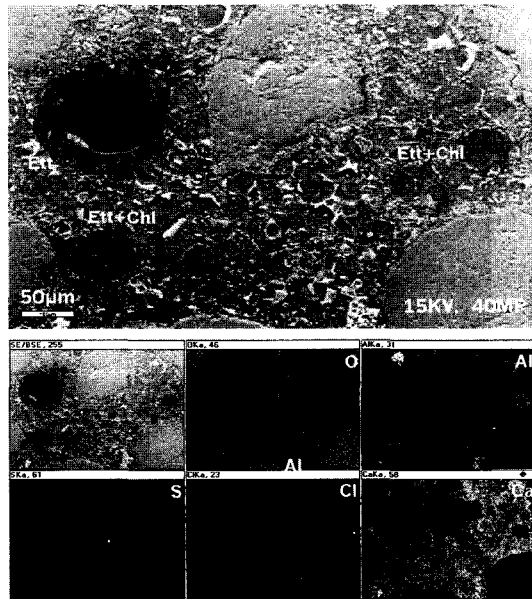


Fig. 5. SEM microphotograph and EDAX maps showing the formation of chloroaluminate phase after treatment with NaCl solution. The material (Ett+Chl) is ettringite-trichloroaluminate with partial substitution of S by Cl. Microscopic size Ca-Al-Cl materials, which are distributed in cement paste, are probably chloroaluminate phase.

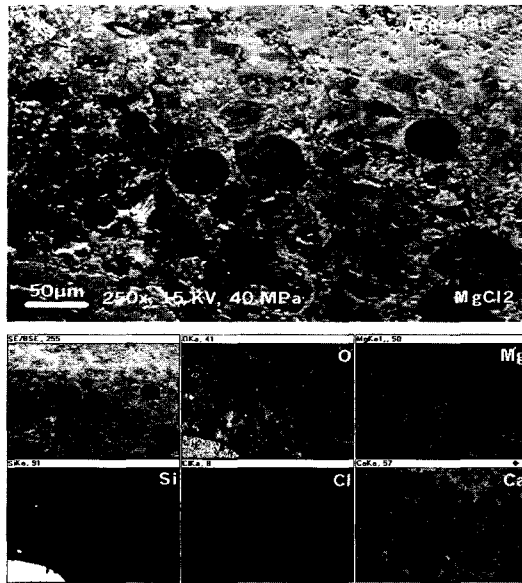


Fig. 6. SEM microphotograph and EDAX maps showing experimentally induced deterioration by $MgCl_2$ solution. The CSH (calcium silicate hydrate) of cement paste has altered to MSH (magnesium silicate hydrate) as shown in Mg-Si rich in element maps. Abundant shrinkage cracks have developed in MSH phase.

하를 유발하고 있다.

사 사

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(과제번호: R01-2001-00064)로 수행되었으며, 연구를 지원해주신 한국과학재단에 감사드립니다.

참고문헌

- 김문한 (1992) 염해와 그 대책. 콘크리트학회지, 4권, p. 35-42.
- 이종득 (2002) 콘크리트 구조물 열화 내구성 진단, 도서출판 일광, 211p
- 이효민, 황진연 (2003) 에트링자이트/사우마사이트의 형성 및 안정도와 콘크리트 성능저하에 미치는 영향. 한국광물학회지, 16권, p. 75-90.
- 전쌍순, 이효민, 진치섭, 황진연, 이진성 (2003) ASTM C 227과 ASTM C 1260에 따른 쇄석 골재의 알칼리-골재 반응성. 콘크리트학회 봄 학술발표회 논문집, p. 13-18.
- Al-Amoudi, O.S.B. and Abduljawwad, S.N., Rasheeduz-zarfar, and Maslehuddin, M. (1992) Effect of chloride and sulfate contamination in soils on corrosion of steel and concrete. Transportation Research Record, 1345, p. 67-73.
- Aquino, W., Lange, D.A. and Olek, J. (2001) The influence of metakaolin and silica fume on the chemistry of alkali-silica reaction products. Cement & Concrete Composite, v. 23, p. 485-493.
- Berube, M.A and Frenette, J. (1994) Testing Concrete for AAR in NaOH and NaCl solution at 38°C and 80°C. Cement & Concrete Composite, v. 16, p. 189-198.
- Bonen, D. and Sarkar, S.L. (1994) Environmental attack on concrete. in Proceedings of the 16th International Conference on Cement Microscopy, Eds. Gouda, G. R. Nisperos, A. and Bayles J. International Cement Microscopy Association, Texas, p. 11-23.
- British Cement Association (1992) The diagnosis of alkali-silica reaction (Report of a working party): British Cement Association, Publication 45:042, 44p.
- Day, R.L. (1992) The effect of secondary ettringite formation on durability of concrete: A literature analysis. PCA Research and Development Bulletin RD108, 115p.
- Drever, J.I. (1988) The Geochemistry of natural waters. 2nd Ed., Prentice Hall, New Jersey, 437p.
- Gaze, M.E. and Cramond, N.J. (2002) The formation of thaumasite in a cement:lime, sand mortar exposed to cold magnesium and potassium sulfate solutions. Cement and Concrete Composites, v. 22, p. 209-222.
- Hartshorn, S.A., Sharp, J.H. and Swamy, R.N. (2002) The thaumasite form of sulfate attack in Portland-lime-stone cement mortars stored in magnesium sulfate solution. Cement and Concrete Composites, v. 24, p. 351-359.
- Heffman, D.W. (1984) Changes in structures and chemistry of cement mortars stressed by a sodium chloride solutions. Cement and Concrete Research, v. 14, p. 49-56.
- Kosmatka, S.H. and Panarese, W.C. (1990) Design and control of concrete mixture. 13th ed. PCA(Portland Cement Association). Skokie, Illinois, 205p.
- 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, p. 80-89.
- Lee, H. and Cody, R.D. (2002) Secondary mineral formation and expansion mechanism involved in concrete pavement deterioration. Korean Society of Engineering Geology, v. 12, p. 95-109.
- Sahu, S, Badger, N. and Thaulow, N. (2002) Evidence of formation in Southern California concrete. Cement and Concrete Composites, v. 24, p. 379-384.
- Taylor, H.F.W. (1990) Cement Chemistry. London, Academic Press Ltd. 475 p.
- Wolter, S. (1996) Ettringite. Cancer of Concrete: New York, Burgess Publishing Co., 172 p.

2003년 7월 24일 원고접수, 2003년 10월 18일 게재승인.