

## 에트린자이트/사우마사이트의 형성 및 안정도와 콘크리트 성능저하에 미치는 영향

### Ettringite/Thaumasite Formation, Stability and Their Effect on Deterioration of Concrete

이 효 민 (Hyomin Lee) · 황 진 연 (Jin Yeon Hwang)

부산대학교 지질학과

(Department Geology, Pusan National University, Busan 607-735, Korea, E-mail: hmlee61@hotmail.com)

**요약:** 일부 기존 콘크리트 내에서 발견되는 에트린자이트(ettringite)와 사우마사이트(thaumasite)에 대하여 산출상태 및 화학성분을 조사하고,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  용액을 이용한 인공적인 변질 실험을 수행하여, 이들 광물의 특정 환경 조건하에서의 안정도와 콘크리트의 성능저하에 미치는 영향을 연구하였다. 에트린자이트와 사우마사이트의 형태 관찰과 성분분석을 위하여 전자현미경(SEM)을 통한 EDAX 분석을 실시하였다.

에트린자이트는 시멘트 페이스트의 공간을 충전하거나, 시멘트 페이스트를 치환한 형태로 나타나며, 미세 균열이 에트린자이트로부터 시멘트 페이스트 내부로 전파되고 있음이 잘 관찰되었다. 에트린자이트는 특정 환경 조건하에서 사우마사이트와 트리클로로알루미늄산염(trichloroaluminate)으로 쉽게 전이되거나 분해되었다. 사우마사이트는 탈백운석화작용을 수반하는 탄산염 골재를 사용한 콘크리트와 탄산화가 진행된 해안지역의 콘크리트에서 에트린자이트와 수반되어 나타난다. 사우마사이트의 형성 조건은 에트린자이트와 유사한 조건에서 형성되는 것으로 생각되나, 에트린자이트가 먼저 형성된 후 치환작용에 의하여 에트린자이트/사우마사이트 고용체를 형성하는 것으로 생각된다. 콘크리트내의 에트린자이트는 염화물이 공급될 경우 염소가 에트린자이트의 황산염을 부분 또는 완전한 치환하여 에트린자이트와 유사한 결정구조를 가지는 트리클로로알루미늄산염으로 전이되며, 또한, 트리클로로알루미늄산염은 황산염이 다시 공급될 경우, 치환반응에 의하여 다시 에트린자이트로 전이되었다. 두 광물의 치환반응의 반응 경로는 용액내의 염소이온과 황산이온의 농도에 따르는 것으로 생각된다. 이상과 같이, 에트린자이트는 콘크리트 내에서 다양한 내외부적인 화학작용 따라 특징적인 산출 양상을 보이며, 주변 환경 조건에 따라 다른 광물로 전이되는 나타내었다. 이러한 연구결과, 에트린자이트의 생성에 따른 콘크리트의 성능저하는 그 광물학적 특성과 분포양상에 관련성을 가지는 것으로 나타났다.

**주요어:** 콘크리트, 에트린자이트(ettringite), 사우마사이트(thaumasite), 안정도, 성능저하

**ABSTRACT:** Ettringite and thaumasite were observed in some concrete. The morphology and occurrence of these minerals were closely examined by performing SEM/EDAX analyses. We also experimentally induced the concrete deterioration using  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution with application of various environmental conditions. The stability of these minerals and deterioration characteristics under applied experimental conditions were determined.

Abundant ettringite formed by "through solution reaction" occurred in many open spaces, and

some microscopic ettringite formed by "tophochemical replacement" of calcium aluminate also occurred in cement paste. Severe cracking of cement paste causing premature deterioration was often associated with ettringite location. Under specific condition, ettringite was transformed to thaumasite, trichloroaluminate, or decomposed. Thaumasite occurred with association of ettringite in concrete containing carbonate aggregate being subject to dedolomitization or in some concrete being subject to carbonation. Thaumasite appears to be formed under the similar condition to the general ettringite forming condition, but it formed solid solution with ettringite by substituting pre-existing ettringite. Ettringite can also be transformed to trichloroaluminate in the presence of abundant chlorides, but trichloroaluminate changed back to ettringite in late sulfate attack. It is considered that the substitution reaction direction solely depend on the concentration of chloride and sulfate ion.

**Key words** : concrete, ettringite, thaumasite, stability, deterioration

## 서 론

콘크리트는 내구적이며 유지관리가 필요 없는 반영구적인 건설재료로 인식되어왔다. 오늘날 건설재료로서 콘크리트는 신재료와 신기술이 부단히 개발되어 그 재료가 다양해짐에 따라, 더욱 고품질화와 고성능화된 콘크리트 구조물을 시공할 수 있다. 그러나, 이러한 발달된 재료와 기술 기준에 따라 건설된 콘크리트 구조물에서 여러 가지 원인으로 인한 내구성 저하현상(열화현상)이 최근에 문제되고, 그 연구 및 조사가 활발히 진행되고 있다. 콘크리트는 그 원천이 광물인 시멘트와 골재, 그리고 경화작용과 내구성을 향상시키기 위한 첨가되는 다양한 종류의 화학물질의 첨가물로 구성된 물질로서, 초기 콘크리트 혼합 시는 물론 경화된 후에도 내부적인 시멘트 페이스트와 골재간의 다양한 화학반응, 또는 설치환경에 따라 외부로부터 유입될 수 있는 다양한 화학물질들과 반응에 의하여 예측하지 못하는 콘크리트에 유해한 반응 생성물들을 형성함으로써 내구성 저하현상을 유발할 수 있다. 이러한 콘크리트의 내·외적인 화학반응의 산물인 이차생성광물에 의한 콘크리트 성능저하현상에 대한 연구는 광물학적 지식과 지구화화적인 지식이 필요한 물-광물 상호반응과 광물의 안정도에 대한 연구가 요구되는 분야이며, 이러한 분야의 체계적 연구는 콘크리트 내구성 향상에 기여할 수 있을 것이다.

이러한 콘크리트의 내·외적인 화학반응의 산물인 이차생성광물로서 콘크리트에 균열을 발생시킴으로서 조기 성능저하를 유발하는 광물로서 문제가 되는 것이 에트링자이트이다. 에트

링자이트는 황산염광물로서, 일반적으로 콘크리트 관련 문헌들에서  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  혹은  $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26(\text{H}_2\text{O})$ 으로 표기되는 칼슘설포알루미늄산 수화물(calcium sulfaluminate hydrate)이다(Day, 1992). 시멘트의 초기 수화반응(즉, 경화작용)시 생성되는 반응 산물로서 에트링자이트 생성은 콘크리트의 경화작용 시간을 조절하며, 강도를 증가시키고 수축작용을 방지하는 아주 중요한 광물이다. 그러나, 이러한 수화반응의 초기에 형성되는 에트링자이트와 달리 콘크리트가 경화된 후에 형성되는 에트링자이트는 흔히 콘크리트의 암(Cancer of Concrete 혹은 Concrete Bacillus)으로 불리며 콘크리트의 조기성능저하의 하나의 원인이 되는 유해한 광물로 인식되어지고 있다. 콘크리트 연구에 있어서 일반적으로 에트링자이트는 그 형성기원에 따른 서로 다른 3가지 유형으로 분류하고, 각각 일차 에트링자이트(primary ettringite), 이차 에트링자이트(secondary ettringite)와 지연 에트링자이트(delayed ettringite)와 같은 다른 용어로서 구분 사용하고 있다(Day, 1992; Wolter, 1996). 이들을 간단히 정의하면 다음과 같다:

(1) 일차 에트링자이트는 상기한 수화반응의 초기에 용액내의 황산염과 시멘트의 칼슘-알루미늄산(calcium aluminate)성분과 반응함으로 생성되는 수화 반응산물로서의 에트링자이트를 지칭한다.

(2) 이차 에트링자이트는 일차에트링자이트의 용액이 침전됨으로 생성되는 에트링자이트를 말한다.

(3) 지연 에트링자이트는 경화된 콘크리트 혹

은 모르타르에서 황산염과 칼슘-알루미늄산과 반응으로 생성되는 것이다. 이러한 작용은 “sulfate attack”으로 불리며, 일반적으로 황산염이 콘크리트 내부에서 유래된 것은 지연 에트린자이트의 형성(delayed ettringite formation, DEF)으로 불려진다.

이 중 일차 에트린자이트와 지연 에트린자이트는 그 구분을 명확히 하지 않고 통상적으로 많은 공학분야의 문헌에서는 지연 에트린자이트로 통칭되고 있다. 이들 중 일차 에트린자이트는 시멘트의 수화반응에 의한 경화작용에 중요한 역할을 하며, 시멘트 페이스트가 완전히 경화되지 않아 콘크리트에 유해하지 않으나, 이차 에트린자이트와 지연에트린자이트의 경우에는 콘크리트가 완전히 경화된 후에 형성되어 콘크리트에 팽창성 균열을 유발하게 된다. 최근에 들어 같은 광물 군에 속하는 광물로서, 콘크리트의 내부 화학적 조건과 그 설치 환경적 특성에 따라 에트린자이트와는 그 화학적 조성을 달리하나, 콘크리트에 유사한 영향을 미치는 것으로 알려진 사우마사이트가 종종 보고된다(Cramond, 2002; Sahu, et al., 2002).

본 연구에서는 국내외의 콘크리트 내에서 발견되는 에트린자이트와 사우마사이트의 산출양상 및 광물학적 특징을 관찰하고, 실험적인 방법으로 콘크리트 내에 이들 광물의 생성을 유발하여, 이들 광물들의 콘크리트 내에서의 형성 과정과 안정도(stability)를 검토하여, 이들에 의한 콘크리트의 성능저하에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

## 연구방법

미국 아이오와주의 고속도로의 콘크리트 시료들과 경상남도와 부산 근교 해안지역의 기존 콘크리트 구조물에서 채취된 콘크리트 시료를 연마시편과 연마박편을 제작하여 편광/반사현미경으로 일차적으로 관찰하였으며, 전자현미경(SEM)과 EDAX (Energy dispersive X-ray Analysis)을 통하여 콘크리트의 시멘트 페이스트의 구성광물, 조직과 미세 구조 분석을 실시하였다. 특히, 이들 콘크리트에서의 에트린자이트와 사우마사이트의 형성에 대한 SEM/EDAX 분석을 정밀하게 실시하였다.

또한, 인공적인 황산염공급에 따른 콘크리트

내 이들 광물들의 형성과 시멘트 페이스트의 변화 양상을 관찰을 하였다. 본 실험을 위하여, 에트린자이트를 포함하는 기존 콘크리트, 에트린자이트를 포함하지 않은 콘크리트와 새로 혼합한 콘크리트를 약 3 cm×1.5 cm×1.5 cm의 크기로 절단하고, 각각 2개의 절단된 시료를 200 mL, 0.75M의 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액을 담은 용기(polymethypentene container)에 넣어 섭씨 58℃를 유지하는 항온기에서 반응시켰다. 이때, 용액은 NaOH 용액을 사용하여 초기 pH를 10.5 이상으로 유지함으로써 낮은 pH에 의한 콘크리트의 영향을 제거하였다. 건조(wet)/습윤(dry), 동결(freeze)/융해(thaw) 실험을 실시하여 섭씨 58℃ 용액 속에서 지속적으로 보관된 경우와 비교하였다. 건조/습윤 과정은 132시간 동안 용액에 담긴 상태로 항온기에 보관된 콘크리트 시료를 용액에서 꺼내어서 58℃를 유지한 오븐에서 24시간 건조한 후, 건조된 시료는 다시 상온에서 충분히 식힌 후 용액 속에 넣어 항온기에 다시 보관하는 과정을 반복하였다. 동결/융해 과정은 역시 132시간 후 용액으로부터 시료를 꺼내어, 상온에서 충분히 냉각한 후 -5℃를 유지하는 냉동실에 24시간 보관 후 다시 용액 속에 넣어 오븐에 보관하는 과정을 반복하였다. 상기 실험을 증류수를 사용하여 같이 실시함으로써 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에 의한 이들 광물들의 생성과 이에 따른 성능저하 효과를 비교하였다. 그리고, 에트린자이트의 안정도를 평가하기 위하여 이 광물들을 포함하는 시료를 0.75 M NaCl 용액 속에 상기 실험 과정을 반복한 후 다시 황산염을 공급하는 실험과정을 반복하였다. 변질 실험은 육안으로 식별할 수 있는 현저한 성능저하현상이 보일 경우 실험을 종결하고, 시료들은 표면 관찰과 길이 측정 후 연마박편을 제작하여 자세히 관찰하였다. 길이 변화 측정은 caliper (1/100 mm scale)로 실시하였다.

전자현미경과 EDAX 분석은 한국 기초과학지원연구소 부산 분소와 미국 아이오와 주립대학에서 HITACHI S-4200과 HITACHI S-2400 reduced vacuum 전자현미경을 사용하여 실시하였으며, 가속전압은 15KV와 20KV를 사용하여 Back-scattered image로 관찰하였으며, EDAX 분석은 콘크리트 주요 구성 요소인 Si, Al, K, Na, Ca, Mg, O, S, Cl에 대하여 실시하였다. 실험 중 용액 중에 침전되는 광물들과 콘크리트에서

이차적으로 생성되는 광물들의 식별을 위하여 XRD 분석을 병행하였다.

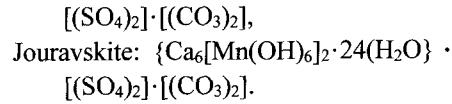
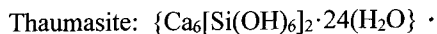
결과 및 토론

에트린자이트/사우마사이트의 일반적인 광물학적 특성 및 생성 조건

이해를 돕기 위해 에트린자이트와 사우마사이트의 일반적인 화학조성 및 광물학적특징에 대하여 먼저 간단히 언급한다. 에트린자이트의 화학조성은  $[Ca_3[Al(OH)_6] \cdot 12(H_2O)]^{3+}$ 을 단위로 하는 column들로 구성되어 있음을 나타내는  $\{Ca_6[Al(OH)_6]_2 \cdot 24(H_2O) \cdot [(SO_4)_3 \cdot 2H_2O]\}$ 로 표기할 수 있다.  $SO_4^{2-}$  이온들과 물분자들은 양전하를 띠는 기둥들 사이에 결합되어 있다(Taylor, 1990; Day, 1992). 에트린자이트 구조는 결정축 c 에 평행한 이들 column들이 배열된 구조를 이루고있어, 더 많은 물분자와 황산염 분자들이 이들 column들이 이루는 공간(channel)에 들어갈 수 있기 때문에 기둥들 간의 간격을 확장시킬 수 있다(Fig. 1).

에트린자이트는 삼방정계의 c 점군과 P31c 공간군에 속하는 광물로서, 각 단위포(unit cell)는  $c=21.5 \text{ \AA}$ ,  $a=b=11.23 \text{ \AA}$ 의 크기를 가진다. Fig. 1의 A는 c 축 상에서 기둥의 반(one half unite cell)에 해당하는 부분의 구조를 보여주며, B는 a-b면을 따른 평면상에서 각 기둥구조들 사이의 공간을 보여 주는 그림이다. 하나의 완전한 단위포를 이루기 위해서는 4개의 완성된 기둥구조가 포함된다. 이 기둥구조들 내 공간의 물분자와 황산염 분자들의 방향성으로 인하여, 완전한 단위포는 그림 1의 A에서 보여지는 것의 c축 상에서 두 배에 해당되는 길이를 가진다. 이러한 이유로 하나의 완전한 화학식은  $\{Ca_{12}[Al(OH)_6]_4 \cdot 48(H_2O)(SO_4)_6 \cdot 4H_2O\}$ 로 표현된다.

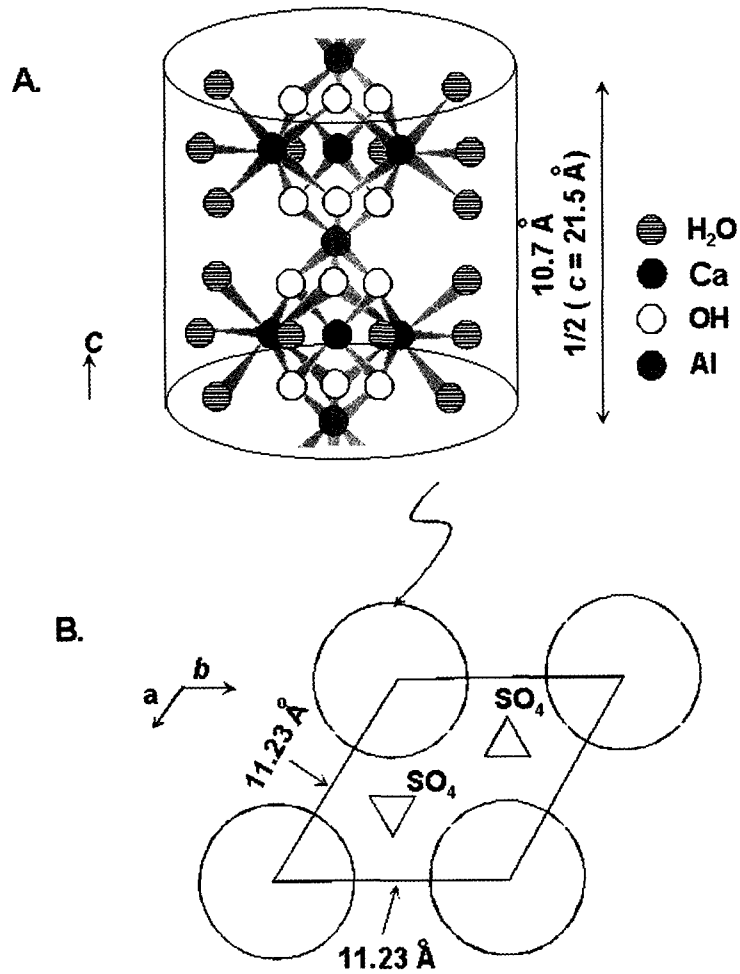
에트린자이트와 같은 광물 군에 속하는 광물로서, 콘크리트의 내부 화학적 조건과 그 설치 환경적 특성에 따라 화학적 조성을 달리하나 콘크리트에 유사한 영향을 미치는 것으로 알려진 두 광물이 있다. 이들은 사우마사이트와 조우라브스카이트(jouravskite)로서, 이들의 화학조성은 각기 다음과 같다(Day, 1992):



사우마사이트에서는 규소가 기둥내의 알루미늄을 치환한 형태며, 조우라브스카이트는 망간이 알루미늄을 치환한 형태이다. 두 광물은 모두 에트린자이트의 기둥구조들 사이의  $3SO_4^{2-}$ 와 2개의 물분자( $2H_2O$ ) 대신에  $2SO_4^{2-}$ 와  $2CO_3^{2-}$ 로 치환된 형태를 이루고 있다.

에트린자이트의 형성에 필수적인 요소는 황산염의 공급이다. 황산염은 콘크리트 자체 내에서 제공되는 내부 기원과 외부로부터 유입되는 외부 기원으로 나눌 수 있다. 내부기원의 황산염이온은 골재, 시멘트, 포졸란(pozzolan), 첨가제 같은 콘크리트 구성 요소로부터 잠재적으로 기원될 수 있다. 현재 종종 보고되고 있는 경우로, 골재 내에 황철석과 같은 황화광물들이 포함되어 있는 경우이다. 이들 황화광물들의 산화작용이 일어날 경우, 많은 양의 황산염이 공급되어 에트린자이트가 형성됨으로 콘크리트 구조물의 열화가 일어나기도 한다(Oberholster et al., 1984; Chinchon et al., 1995, Lee et al., 2002). 시멘트의 구성요소로서 시멘트 공정에 첨가되는 석고는 황산염의 중요한 내부 원천이 된다. 과도한 양의 황산염의 존재는 자연 에트린자이트의 형성과 함께 콘크리트의 팽창을 유발하므로, 이를 방지하기 위하여 선진국에서는 그 양을 현재 약 2~4% 정도로 제한하고 있다(Taylor, 1990). 시멘트에 첨가된 황산염초기 콘크리트의 수화작용 시에 시멘트의 주요 구성성분(Table 1) 중 하나인 알루미늄산3석회(tricalcium aluminate,  $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot C_3A$ )와 반응하여 일차 에트린자이트와 모노설페이트(monosulfate :  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ )를 형성함으로써 경화작용 및 경화속도와 콘크리트의 초기 강도에 영향을 준다. 그러나, 경화작용 작용 후에 다시 황산염이 페이스트로부터 느린 속도로 분리되어 콘크리트 경화 후에 자연 에트린자이트를 형성함으로 콘크리트에 성능저하현상을 유발하게 된다. 프라이애쉬(fly ash)와 같은 포졸란도 황산염과 알루미늄의 원천이 되며, 각종 화학 첨가제도 종종 과도한 황산염의 공급원이 되기도 한다.

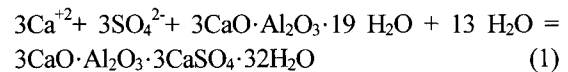
외부 기원의 황산염은 다양한 기원들로부터 콘크리트 구조물로 유입될 수 있다. 이는 콘크



**Fig. 1.** Ettringite crystal structure. A. Structure of ettringite column, one-half unit cell. Structure is parallel to the *c* crystallographic axis. The *c* spacing is 21.5 Å. Modified from Taylor (1992). B. View of a-b plane. The circles represent ettringite columns, and the regions between the columns are channels in which water and sulfate molecules reside. The *a* and *b* unit cell spacings are 11.23 Å, Modified from Day (1992).

리트 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 잠재적 기원이 될 수 있다. 이러한 내부 혹은 외부 기원의 황산염이 제공될 경우, 황산염은 알루미늄산화물 혹은

수화된 알루미늄산화물과 반응하여 에트링자이트를 생성하게 된다. 이 반응식은 일반적으로 다음과 같이 표현할 수 있다.



이러한 콘크리트 내에서 에트링자이트를 형성시키는 반응 과정으로 두 가지 반응 메커니

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

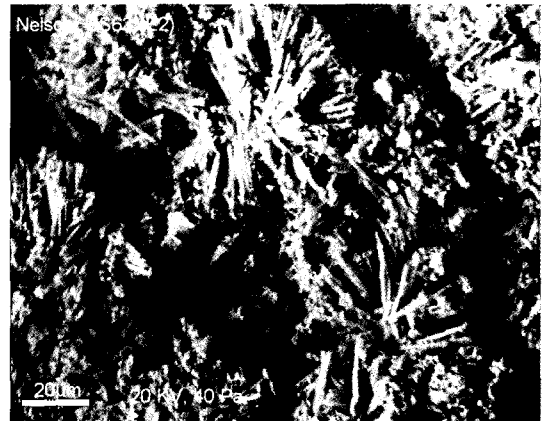
Compound	Abbreviation	Chemical formulas	Hydration
Tricalcium silicate	C <sub>3</sub> S	3CaO · SiO <sub>2</sub>	2C <sub>3</sub> S+6H=C <sub>3</sub> S <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +3c
Dicalcium silicate	C <sub>2</sub> S	2CaO · SiO <sub>2</sub>	2C <sub>2</sub> S+4H=C <sub>3</sub> S <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +3c
Tricalcium aluminate	C <sub>3</sub> A	3CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> A+12H+c=C <sub>3</sub> AcH <sub>12</sub>
Tetracalcium aluminoferrite	C <sub>4</sub> AF	3CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> AF+10H+2c=C <sub>6</sub> AFH <sub>12</sub>

\* C=CaO, S=SiO<sub>2</sub>, A=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, A=Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H=H<sub>2</sub>O, c=Ca(OH)<sub>2</sub>

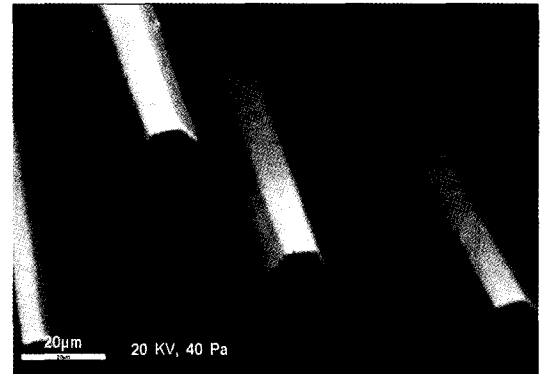
증이 제안된다. 이는 (1) “tophochemical” 반응 (Cohen, 1983, Cohen *et al.*, 1985)과 (2) “through solution” 반응(Monteiro, 1985; Deng and Tang, 1994)이다. (1)의 반응은 고체 C<sub>3</sub>A 혹은 C<sub>3</sub>A의 수화물에 황산염 용액이 반응하여 에트린자이트가 생성되는 치환반응의 일종이다. (2)의 반응은 시멘트 성분이 콘크리트내의 세공 용액에 용해된 후에 수화반응 산물로 과포화된 용액 중에서 에트린자이트가 침전 혹은 결정으로 성장하는 것이다.

콘크리트내의 에트린자이트의 산출양상

열화현상을 나타내는 국내외의 콘크리트에서, 에트린자이트는 콘크리트의 페이스트와 페이스트의 미세공극, 기포(air-entrainment voids), 미세 균열 등의 공간에 많이 형성되고 있다. 이 광물들에 의한 열화현상이 현저한 경우에는 콘크리트의 큰 기포 내에 많은 양의 백색의 침전물이 형성되어 있음이 육안으로도 간혹 인지되어 지는데, 주로 포트랜드아이트(portlandite, Ca(OH)<sub>2</sub>)와 에트린자이트가 혼재되어 나타나고 있다. 이 경우, 에트린자이트가 침상 결정으로 기포의 벽에서 성장하고 있는 것으로 전자현미경을 통해서 관찰된다(Fig. 2-a). 인공적으로 합성한 에트린자이트에서는 주상의 6면이 잘 발달한 육방정계의 결정형을 가지는 것이 고 배율의 전자현미경을 통해서 관찰된다(Fig. 2-b). 콘크리트 내의 큰 사이즈의 기포 혹은 골재와 시멘트 페이스트의 접합부에 광범위하게 형성된 에트린자이트의 존재와 분포는 연마박편 혹은 연마편을 통한 광학현미경을 통하여 관찰이 가능하다. 그러나, 광학현미경에서의 관찰은 종종 주변의 시멘트 구성광물 혹은 침전된 다른 2차 형성 광물들과 많은 경우 구분이 어려움으로 에트린자이트의 식별은 쉽지 않으며, 특히 시멘트 페이스트를 치환하여 생성된 마이크로 사이즈



(a)

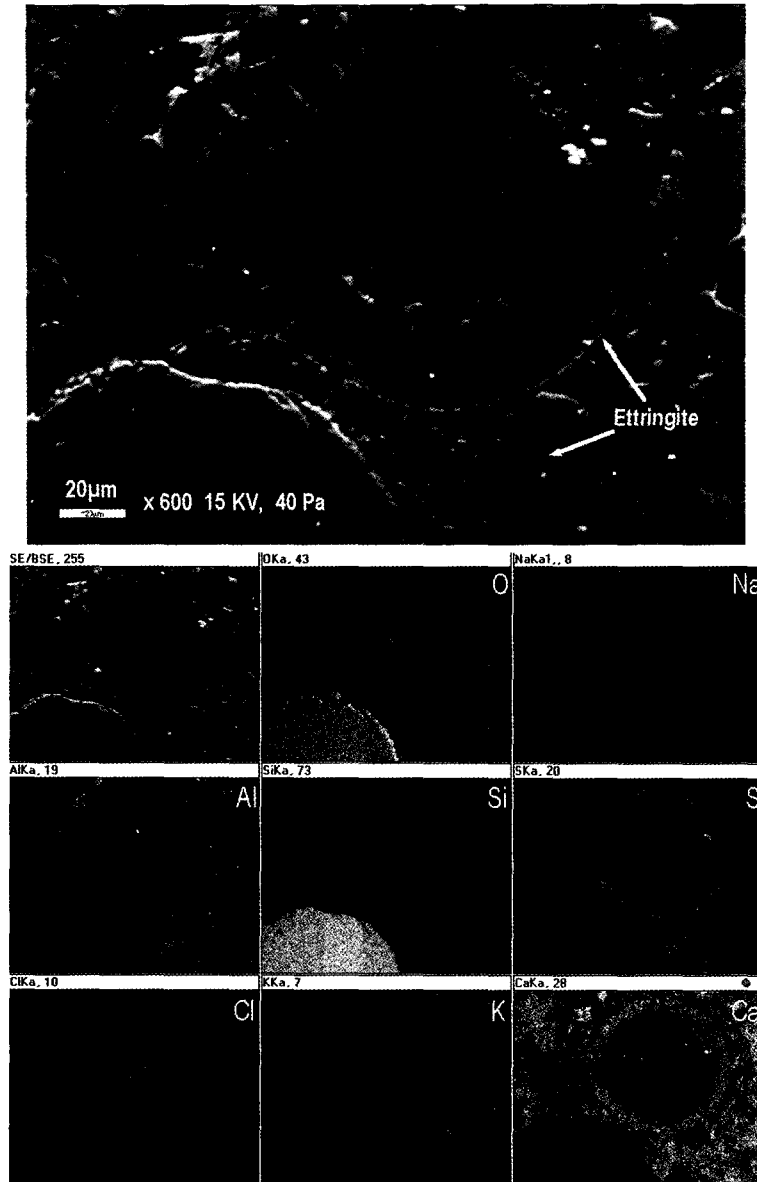


(b)

**Fig. 2.** SEM images showing ettringite crystals. (a) Acicular ettringite crystals on the wall of an air-entrainment void in Iowa highway concrete. (b) Synthesized ettringite from solution.

의 에트린자이트의 경우에는 광학현미경으로 식별할 수 없다. 암석학적 착색기법(staining method)들 사용되기도 하나, 이런 경우 전자현미경에 의한 EDAX분석으로서 그 분포와 생성양상을 잘 관찰할 수 있다.

연마박편을 통해 전자 현미경으로 관찰된 에트린자이트는 Fig 3과 같이 나타난다. 이 광물



**Fig. 3.** SEM image and EDAX element maps showing void-rim and void-fill types of ettringite in cement paste. Void-rim ettringite occurs as a rim that lines the margin of air-entrainment Voids (>100 m) in the cement paste. Radial cracks are well-developed in this type of ettringite. Void-fill ettringite occurs in small air-entrainment voids (< 100 m), and microcracks propagate out into cement from them.

의 주성분인 Ca, Al과 S의 EDAX map상에 원소가 충전된 부분이 밝은 색으로 표시됨으로 쉽게 식별 가능하다. 에트링자이트는 주로 2가지 형태로 기포 내에서 관찰된다. 첫 번째의 형

태는 에트링자이트가 직경이 100 μm 이내의 적은 크기의 기포를 완전히 충전하고 나타나는 경우이며, 두 번째 형태는 에트링자이트가 직경 100 μm 이상의 큰 기포내의 가장자리에 생성된

경우이다. 두 경우는 이차적으로 생성되는 에트링자이트의 양에 관련성이 있는 것으로 생각된다. 이와 같이 많은 양의 에트링자이트들은 페이스트 내의 기포에 형성되나, 페이스트 내의 미세 공극을 충전하고 있음도 고 배율의 전자현미경으로 관찰되어진다. 또한 이미 존재하고 있던 미세 균열 내를 충전하고 있거나, 골재와 시멘트 페이스트의 약화된 경계 부에서도 종종 관찰된다. 이러한, 시멘트페이스트의 공간에 형성되는 에트링자이트는 상기한 “through solution” 반응의 결과로 형성된 것들로 생각된다. 고 배율에서 전자현미경으로 자세히 관찰한 결과, 에트링자이트의 형성에는 많은 미세 균열이 수반되어지는 것이 관찰된다. 이러한 에트링자이트에서 기원된 미세 균열들에는 이들 광물이 충전되지 않고 있는 사실로 보아, 이미 존재하던 에트링자이트가 생성된 미세 균열과의 구분되는 에트링자이트의 형성과 관련된 팽창성 균열임을 시사한다. 아주 고 배율의 전자 현미경으로서 에트링자이트가 시멘트 페이스트의 반응되지 않은 C<sub>3</sub>A의 수화물의 표면(혹은 가장자리)으로부터 생성되고 있는 것이 관찰되어진다. 이는 황산염이 시멘트 페이스트를 구성하고 있는 칼슘알루미노실산을 직접적인 치환하는 “toph-chemical” 반응의 결과로 형성된 것으로 생각된다. 이런 경우 에트링자이트는 주상의 형태의 에트링자이트가 아닌 피상으로 형성하는 것으로 보고되기도 하였다(Metha, 1969).

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에 의한 콘크리트 성능저하 현상

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 처리한 콘크리트 시료에서 다량의 균열이 발생함과 동시에 콘크리트 표면이 약화되어 아주 쉽게 부스러지며 골재가 시멘트 페이스트로부터 쉽게 탈락되는 양상을 보여준다. 이러한 양상은 콘크리트의 강도를 저하하는 주된 원인이 되는 것으로 알려져 있다(Neville, 1969; Metha, 1983, Al-Amoudi *et al.*, 1992). 콘크리트에 황산염이 가해질 때 나타나는 현상은 시멘트 경화체의 조직을 현저하게 약화(soften)시킴으로서 시멘트 페이스트와 골재의 결합력을 저하시켜 콘크리트의 전체적인 강도를 약화시킨다. 이러한 현상은 특히, 건조/습윤 조건을 가한 콘크리트 시료에서 그 정도가 더욱 심한 것으로 나타났다.

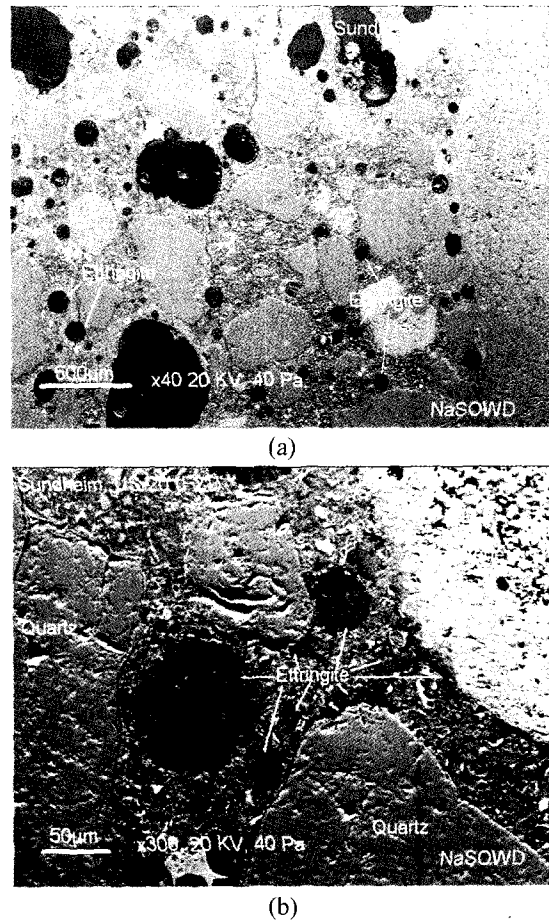


Fig. 4. SEM images showing deterioration by ettringite formation in concrete after wet/dry cycling in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. (a) Ettringite precipitated in many air-entrainment voids in cement paste of concrete that contained little ettringite before Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> treatment. (b) Ettringite frequently forms in the small interstitial voids and boundary spaces between fine aggregate and the cement paste through which solutions can easily migrate. Note the narrow cracks in the paste adjacent to aggregate particles.

전자 현미경과 EDAX를 통하여 관찰한 결과 많은 양의 에트링자이트가 본래 이 광물들을 포함하고 있지 않던 콘크리트 시료와 새로 만들어진 콘크리트에서도 관찰되었다(Fig 4). 전체적으로, 다른 조건을 가한 콘크리트 시료에서 보다 건조/습윤 조건을 가한 콘크리트에서 더욱 많은 양의 에트링자이트가 생성되었다. 에트링



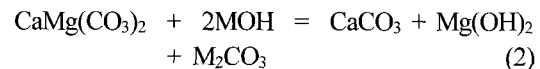
자이트의 산출 양상은 기존 콘크리트 구조물들에서 발견되는 에트린자이트의 양상과 같이 에트린자이트가 크고 작은 기포를 완전히 충전하거나, 가장자리에 형성되어 있었으며, 특히, 골재와 시멘트 페이스트와의 접합부 틈과 같은 시멘트 페이스트내의 상대적으로 크기가 큰 공간에도 다량 형성된다. 황산염에 의하여 시멘트 페이스트를 직접 치환한 형태도 시멘트 페이스트에 많이 분포된 있음이 고 배율의 EDAX 분석을 통하여 알 수 있다. 석고는 본 실험을 통하여 생성되지 않는 것으로 확인되었다.

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 처리한 콘크리트 시료의 가장 현저한 특징은 콘크리트나 모르타르 팽창과 함께 많은 불규칙한 균열이 발생하게 된다. 이러한 팽창은 에트린자이트의 형성과 관련된 것으로, 팽창 정도는 문헌과 실험방법에 따라 다양한 정도의 팽창이(많은 경우 5% 이하) 보고되고 있다. 한 연구결과(Older and Gasser, 1988)에 의하면, 약 15%의 석고를 크린커에 추가한 시멘트로 제작된 모르타르에서 일년 후에 170% 이상의 극단적인 팽창이 수반되는 것으로 나타났다. 본 실험에서도 콘크리트 시료에 불규칙한 균열에 발생하였으며, 반응시 가해진 조건과 시료의 물리 화학적 특성에 따라 다르나, 약 0.15~2%의 팽창이 일어났다(Fig. 5). 팽창은 건조/습윤 과정을 반복한 경우 가장 현저히 일어났으며, 동결/융해 과정을 반복한 경우가 지속적으로 58℃ 용액 속에서 반응시킨 경우 보다 더 많은 팽창을 유발하였다.

#### 에트린자이트/사우마사이트의 형성과 콘크리트 내의 안정성

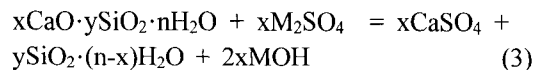
고 배율에서의 EDAX 분석에 의하면, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 처리한 콘크리트 시료에서 발견되는 많은 에트린자이트에 상당량의 Si가 함유되어 있음이 발견된다(Fig. 6). 이는 Si가 에트린자이트 기둥내의 알루미늄을 부분적으로 치환하여 일부가 사우마사이트를 형성하고 있는 것으로 생각되어진다. 이와 같이 다양한 비의 Si가 Al을 부분적으로 치환한 형태로 나타나는 에트린자이트는 미국 아이오와주의 돌로마이트 혹은 석회석을 골재로 사용한 콘크리트에서 간혹 관찰되며, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하여 실험적으로 생성된 콘크리트에서 현저히 나타나고 있다. 사우마사

이트가 형성되기 위해선 규소의 알루미늄 치환이 일어 나야하며, 에트린자이트의 기둥구조들 사이의 3SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 2개의 물분자(2H<sub>2</sub>O)가 2SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 2CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>로 치환되어야 한다. 이를 위해서는 탄산염의 공급이 필수적이다. 본 연구에서 사용된 콘크리트 시료는 돌로마이트 혹은 돌로마이트질 석회암이 곱은 골재로 사용되었으며, 이들 골재는 반응성 골재로서 알칼리-골재 반응의 한 종류인 탈백운석화작용(dedolomitization)을 일으키고 있다(Lee and Cody, 2002; Lee et al., 2002).

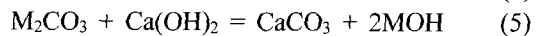
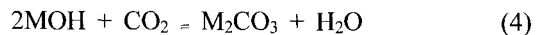


여기서 M: alkalis (Na 혹은 K)

위의 식에서 보듯이, 탈백운석화작용의 결과 상당량의 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 발생하게 됨으로써 이들 탄산염이 물분자를 치환 가능하게 된다. 최근 연구 결과에서도, 사우마사이트는 많은 경우에 탄산염을 공급할 수 있는 탄산염암을 골재로 하며 황산염이 공급되는 경우에 쉽게 형성되는 것으로 보고되어지고 있다(Gaze and Cramond, 2002; Hartshorn et al., 2002). 시멘트 페이스트의 주 구성 성분(Table 1)인 규산석회수화물(calcium silicate hydrate; CSH)은 알칼리황산염이 공급되면 다음과 같은 반응으로 쉽게 분해된다.



이 반응에 의해 사우마사이트를 형성할 수 있는 수화 규소(hydrous silica)를 제공하게 된다. 그리고 알칼리는 쉽게 이산화탄소를 흡수하여 알칼리 탄산염을 생성하고(식 5), 시멘트 페이스트를 무게비로 25% 정도를 차지하는 또 다른 주 구성 광물인 포틀랜드아이트를 소모함(식 5)에 따라 시멘트 페이스트의 약화를 유발하는 작용을 한다.



이러한 반응의 결과 시멘트 페이스트 내에 방해석이 다량 침전하게 된다. 또한, 알칼리탄산

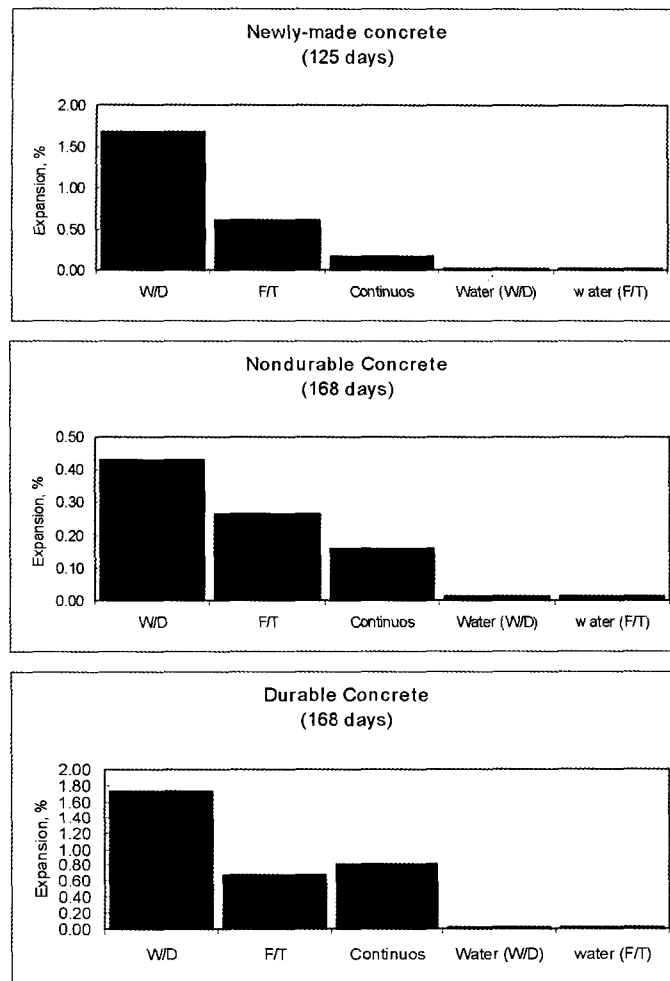


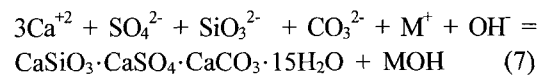
Fig. 5. Expansion of concrete by sodium sulfate treatment during wet/dry (W/D), freezing/thaw (F/T) and continuous immersion condition. (a) Newly mixed concrete, (b) Concrete containing little ettringite before treatment, (c) Concrete containing abundant ettringite before treatment.

염은 황산칼슘과 반응 다시 알칼리황산염을 생산하여(식 6) 시멘트 페이즈의 CSH의 분해작용(식 3)의 순환을 계속하게 된다.



이러한 작용을 알칼리탄산염화(alkali carbonation)작용이라 하며, 알칼리 황산염에 의한 콘크리트의 성능저하의 한 원인으로 생각된다(Gaze and Cramond, 2002).

이상의 작용이 일어남에도 콘크리트 내의 pH의 현저한 강하(pH<10.5)가 일어나지 않고 용액중에 탄산염과 Si 성분이 풍부해지면, 황산염에 의해서 생성된 에트린자이트를 치환하여 사우마사이트를 부분적으로 생성하거나, 혹은 사우마사이트가 다음의 반응에 의해서 형성될 수 있다고 생각된다.



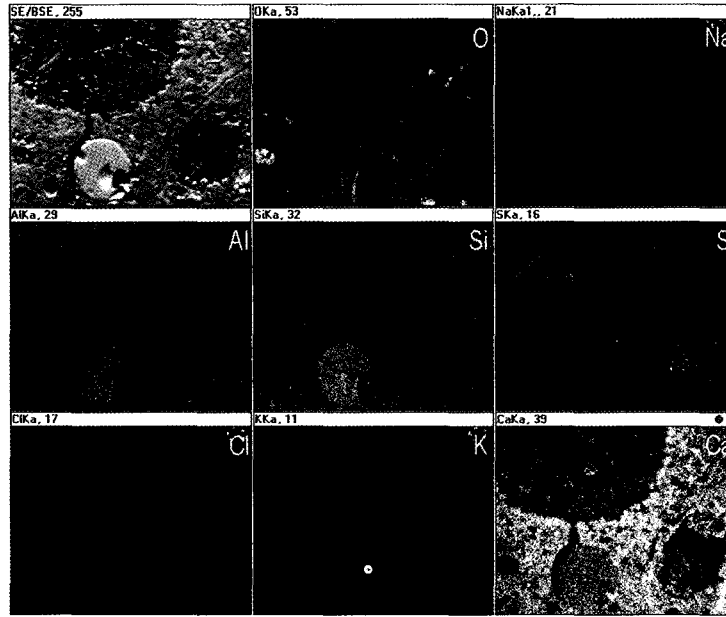


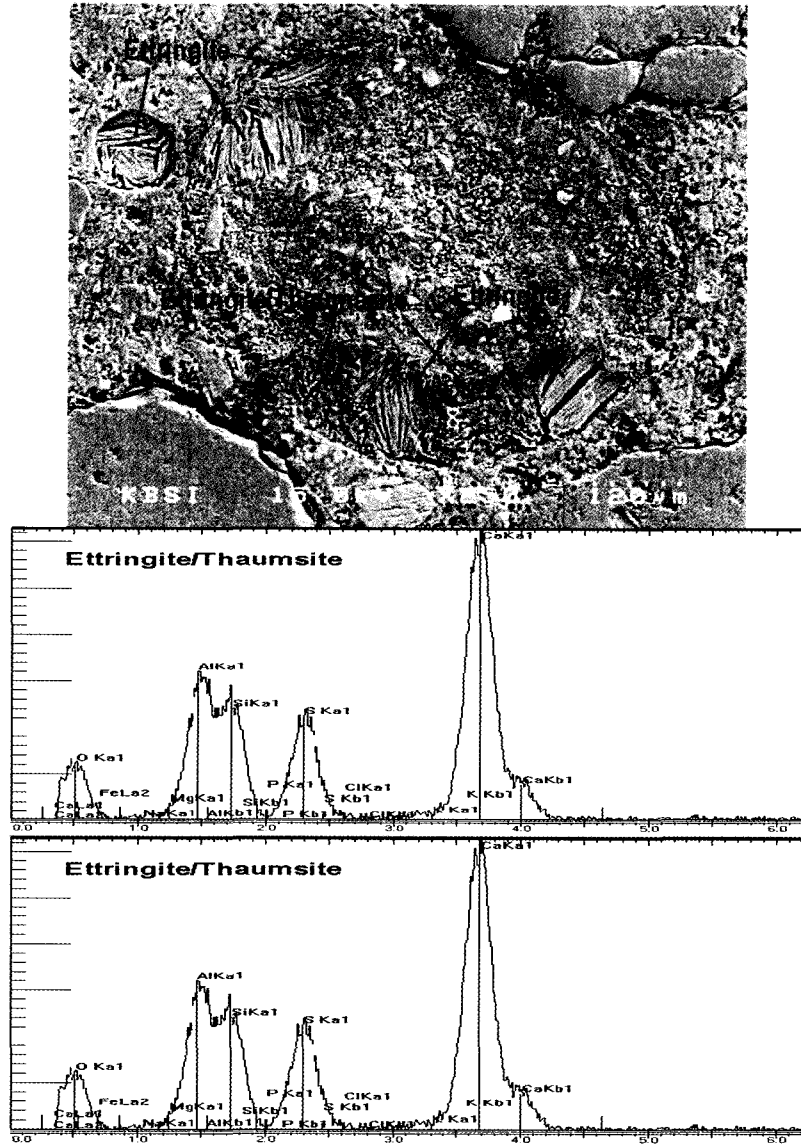
Fig. 6. EDAX element maps showing ettringite/thaumasite formation after sodium sulfate treatment. Some Si probably substitutes Al in the ettringite structure.

그러나, 본 실험 결과 순수한 사우마사이트의 형성은 관찰되지 않았으며, 사우마사이트는 에트린자이트와 수반되어 나타나는 것으로 보아, 황산염에 의해 먼저 에트린자이트가 형성되고 사우마사이트는 그후에 치환 작용에 의하여 생성된 에트린자이트-사우마사이트 고용체(solid solution)의 형태로 존재하는 것으로 생각된다. 이와 같이 사우마사이트가 에트린자이트와 함께 고용체를 형성하고 있는 콘크리트가 국내의 해안지역 콘크리트에서 채취한 시료들에서 간혹 관찰되었다(Fig. 7). 같은 위치에서 수반된 에트린자이트-사우마사이트 고용체는 순수한 에트린자이트와 약간의 형태적인 차이를 관찰할 수 있는데, 에트린자이트는 침상의 조직을 뚜렷하게 나타내나, 에트린자이트-사우마사이트 고용체는 이러한 침상 조직이 희미해진 양상을 보여주고 있다. Sahu *et al.* (2002)에 의하면, 사우마사이트는 깃털 구조를 보이는 특징이 있다 한다. 이러한, 해안지역의 콘크리트는 탄산염화 작용이 진행되어 있는 것들로서 해수의 염에 의한 탄산화가 진행된 것으로 분석되었다. 이러한, 탄산화의 진행 과정에서 사우마사이트가 해안지역의 일부 콘크리트에서 생성된 것으로 생

각된다. 그러나, 탄산화작용이 심하게 진행된 콘크리트 내에서는 이들 광물들이 관찰되지 않았는데, 이는 pH의 현저한 강하가 수반된 경우로서, 이들 광물들이 불안정해져 분해되거나 생성되지 못하였던 것으로 생각된다.

이상의 결과로 보아, 사우마사이트의 형성 조건은 일반적으로 에트린자이트의 형성조건과 유사한 조건이 형성되는 것으로 생각된다. 에트린자이트가 안정적으로 존재할 수 있는 pH 10.5 이상이 필수적이며, 에트린자이트가 먼저 형성된 후 치환작용에 의하여 사우마사이트가 에트린자이트와 고용체를 형성하는 것이 일반적인 현상으로 생각된다.

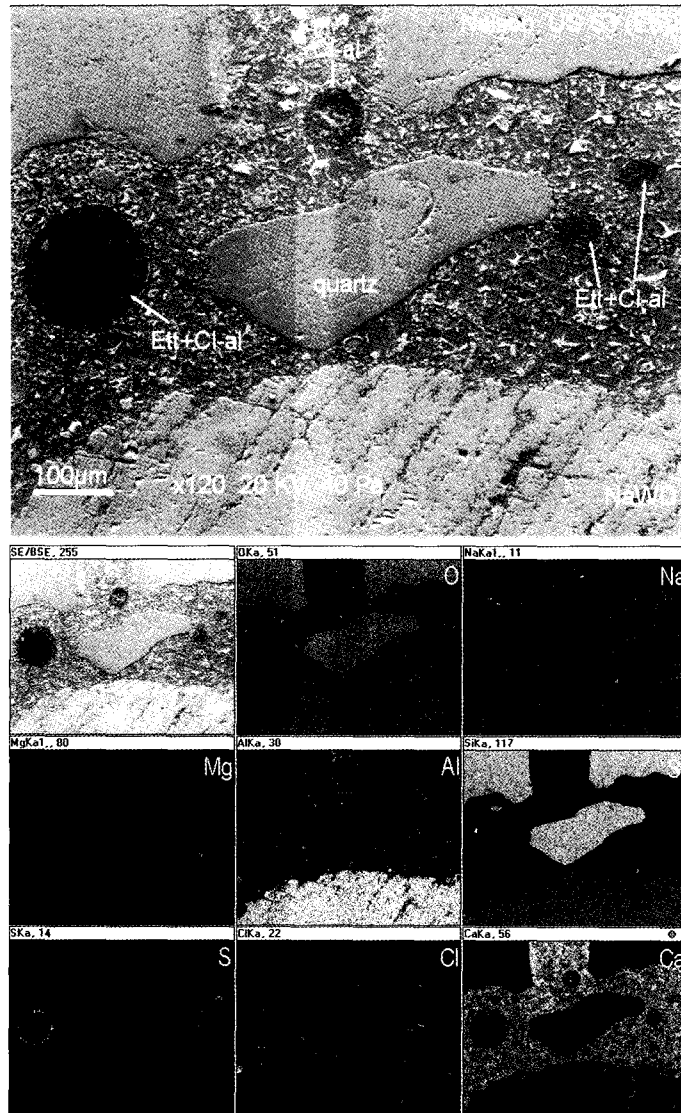
콘크리트 내의 에트린자이트는 또 다른 환경 하에서 다른 광물로 전이될 수 있다. 해수의 염분(NaCl) 혹은 겨울동안 많이 뿌려지는 염소계 제설제가 다량 공급되는 환경 하에서 에트린자이트는 또 다른 광물로 전환될 수 있다. 일반적으로 콘크리트에 염소가 공급될 경우 시멘트 페이스트의 규산3알루미늄산( $C_3A$ )과 염소의 반응으로 클로로알루미늄산염(chloroaluminate: Friedel's salt = monochloroaluminate,  $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ )와 trichloroaluminate,  $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaCl_2 \cdot 32H_2O$ )



**Fig. 7.** SEM image and EDAX showing ettringite and ettringite/thaumasite solid solution phase formed in cement paste of concrete bank near the beach-side in Ulsan, Korea. Ettringite/Thaumasite phase shows slightly different morphology with ettringite. Ettringite shows more a needle-like structure, whereas ettringite/thaumasite phase shows a feather-like morphology.

을 형성할 수 있다고 알려져 있다(Ramchandran *et al.*, 1976; Worthington *et al.*, 1988; Day, 1992; Kurdowski *et al.*, 1994). 이러한 에트린자이트의 전이를 관찰하기 위하여, 에트린자이트를 함유한 콘크리트 시료를 0.75 M의 NaCl 용액에 넣어 반응시켜 그 변질 양상을 관찰하여

보았다. 이러한 실험 결과, 시멘트 페이스트의 변질과 함께, 염소의 공급으로 기존의 에트린자이트가 클로로알루미늄염으로 전이됨을 관찰되었다(Fig. 8). EDAX 분석에 의하면, NaCl로 처리된 콘크리트에서 기포에 존재하던 기존 에트린자이트가 완전히 혹은 부분적으로 염소로 치

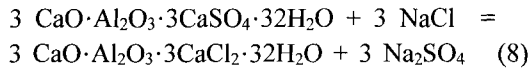


**Fig. 8.** SEM image and EDAX element maps showing the formation of trichloroaluminate after treatment with NaCl solution. Material rich in Ca, Al, Cl, and S in air voids and has a morphology identical to that of ettringite in untreated samples. This material(Ett+Cl-Al) is ettringite with partial substitution of its S by Cl. The material (Cl-Al) is trichloroaluminate. Note that the Cl-rich material typically occurs at the outer margins of S-rich material.

환되어 있음이 잘 관찰된다. Day (1992)에 의하며, 클로로알루미늄산염은 염소 용액 속에서 에트린자이트보다 훨씬 안정적으로 존재하는 것으로 알려져 있다. 이와 같이, 염소가 에트린자이

트의 황산염을 부분 또는 완전한 치환하여 양상으로 보아, 생성되는 클로로알루미늄산염은 에트린자이트와 유사한 결정구조를 가지는 트리클로로알루미늄산염(trichloroaluminate)으로 생각되어

지며, 다음의 간단한 치환 반응의 결과로 생성되는 것으로 생각된다.



이와 같이 NaCl과의 반응으로 클로로알루미늄염이 형성된 콘크리트 시료들을 0.75 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에 넣고 용액의 pH를 10.5 이상 유지시켜 12주 동안 다시 반응시킨 결과 콘크리트는 NaCl를 처리하지 않은 시료보다 더욱 현저한 시멘트 페이스트의 약화와 함께 많은 균열이 발생하였다. 이들 시료의 EDAX 분석으로 클로로알루미늄염을 관찰할 수 없었으며, 더욱 많은 에트린자이트/사우마사이트의 생성이 확인되었다. 이는 클로로알루미늄염은 많은 양의 황산염이 공급될 경우 단순 치환반응에 의하여 다시 에트린자이트로 전이된다는 것을 시사한다. 이 반응의 반응 경로는 용액내의 염소이온과 황산이온의 농도에 따르는 것으로 생각된다.

#### 에트린자이트에 의한 콘크리트의 성능저하 특성

에트린자이트에 의한 콘크리트의 성능저하 현상에 대하여서는 많은 연구가 이루어져 왔으나, 그 정확한 메커니즘 대해서는 여전히 논란의 대상이 되고 있다. 현재까지 연구들은 알려진 에트린자이트에 관련된 성능저하에는 다음의 3가지 작용이 중요한 역할을 하는 것으로 제안되고 있다: (1) 결정성장, (2) 물의 흡착(adsorption)에 의한 에트린자이트의 팽창(swelling), (3) 에트린자이트의 생성에 따른 동결-융해작용에 의한 콘크리트의 균열의 가속화.

결정 성장에 따른 열화작용은 에트린자이트가 경화된 콘크리트 내에서 성장함으로써 결정 성장 압력으로 인한 팽창과 균열이 발생한다는 이론이다. 이 모델에 의하면 큰 결정들이 경화된 고체내의 한정된 위치에서 결정이 성장하는 경우에 그 균열 발생에 의한 성능저하가 극대화되는 것으로 생각된다. 이와 같이 결정이 성장할 때 발생하는 압력은 약 35,000 psi까지 이르러 시멘트 페이스트의 균열을 발생시키는 것으로 알려졌다(Day, 1992; Diamond, 1996). 두 번째의 물 흡착에 의한 에트린자이트 팽창모델은, 과다한 물분자들이 에트린자이트 구조(Fig. 1)

내 혹은 표면에 흡착됨에 따라 에트린자이트의 팽창이 수반되는 것이다(Metha and Wang, 1982; Day, 1992). 이는 점토광물의 팽창과 유사한 양상으로 에트린자이트 결정형태, 크기, 형성비율과 직접적인 관계 있다. 이 모델에 따르면, 생성된 에트린자이트의 입자 크기가 작을수록 증가된 입자표면에 더 많은 물을 흡수함에 따라 더욱 현저한 팽창이 수반되며 성능저하현상도 현저해지는 것이다. 세 번째 모델은 앞선 두 모델과 달리 에트린자이트 생성이 팽창과 균열에 간접적인 영향을 미치는 경우이다. 콘크리트의 동해에 의한 균열을 방지하기 위해 인위적으로 콘크리트 내에 만들어진 기포(air-entrainment void)들에 에트린자이트의 형성은 동결-융해작용이 일어날 경우, 이들 기포들의 효과를 떨어뜨림으로 동해에 의한 균열을 가속화한다는 것이다(Deng and Tang, 1994; Diamond, 1996).

전술한바와 같이 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액으로 실험적으로 에트린자이트를 생성하여 세 가지 모델의 효과를 각각 지속적인 용액 속에서 반응, 건조/습윤, 동결/융해 과정을 반복한 실험한 결과에 의하면, 에트린자이트에 생성에 따른 콘크리트의 팽창과 수반되는 균열에 따른 성능저하 현상은 건조/습윤 과정을 반복한 두 번째 모델의 효과를 적용한 실험에서 가장 현저했으며, 동결/융해 과정의 반복의 실험에 의한 세 번째 성능저하 모델이 결정성장과정 자체에 의한 성능저하 현상보다 더욱 현저하게 나타났다. 이러한 결과로 보아, 실제의 콘크리트 구조물의 설치 환경에 따라 에트린자이트에 의한 성능저하 현상은 결정 성장에 의한 열화와 더불어 상기한 모델들의 성능저하 메커니즘 복합적으로 작용하여 그 내구성저하가 더 현저해짐이 입증되었다.

#### 결론

기존 콘크리트 내에서 관찰되는 에트린자이트와 사우마사이트의 광물학적 특징, 산출양상을 관찰·분석하고, 실험적으로 이들 광물의 생성에 의한 성능저하의 영향을 검토한 결과는 다음과 같다.

1) 에트린자이트는 시멘트 페이스트내의 기포, 미세공극, 기존의 균열과 골재와의 접합부 틈과 같은 공간에 형성되며, 많은 미세 균열을 발생하고 있다. 또한, 황산염과 칼슘알루미늄염

직접적인 반응의 결과로 생성된 에트린자이트도 관찰된다.

2) 사우마사이트는 탈백운석화작용이 진행된 탄산염을 골재를 사용한 콘크리트와 탄산화가 진행된 해안지역의 일부콘크리트에서 에트린자이트와 수반되어 산출되며, 이는 에트린자이트가 먼저 형성된 후 치환작용에 의하여 에트린자이트-사우마사이트 고용체를 형성하고 있는 것으로 생각된다.

3) 콘크리트내의 에트린자이트는 염화물이 공급될 경우 염소가 에트린자이트의 황산염을 치환하여 유사 결정구조를 가지는 트리클로로알루미늄염으로 전이되었으며, 후에 황산염의 공급으로 에트린자이트로 다시 전이되었다. 두 광물의 치환반응의 반응 경로는 용액내의 염소이온과 황산이온의 농도에 따르는 것으로 생각된다.

4)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  용액에 의한 실험 결과에 의하면, 콘크리트의 성능저하는 건조/습윤이 반복될 경우 물의 흡착에 의한 에트린자이트의 팽창에 의해 가장 현저해지는 것으로 나타났다. 그리고, 기포내의 에트린자이트의 생성됨에 따라 동결-융해작용 시 콘크리트의 균열의 가속화를 유발할 수 있는 것으로 나타났다. 따라서, 에트린자이트에 의한 성능저하 현상은 결정성장에 의한 성능저하와 함께 실제의 콘크리트 구조물의 설치된 환경조건에 따라 성능저하가 더 현저해질 수 있는 것으로 나타났다.

## 사 사

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

## 참 고 문 헌

Al-Amoudi, O.S.B., Abduljawad, S.N., Rasheduzzafar, and Maslehuddin, M. (1992) Effect of chloride and sulfate contamination in soils on corrosion of steel and concrete. Transportation Research Record, 1345, 67-73.

Chinchon, J.S., Ayora, C., Aguado, A., and Guirado, H. (1995) Influence of weathering of iron sulfides contained in aggregates on concrete durability. Concrete Cement and Research, 25, 6, 1264-72.

Cohen, M.D. (1983) Modeling of expansive cement.

Cement and Concrete Research, 13, 4, 519-528.

Cohen, M.D., Campbell, E., and Fowle, W. (1985) Kinetics and morphology of ettringite formation. Proceedings of the 7th International Conference on Cement Microscopy, International Cement Microscopy Association, Ft. Worth, Texas, 360-381.

Cramond, N. (2002) The occurrence of thaumasite in modern construction-a review. Cement and Concrete Composites, 25, 293-402.

Day, R.L. (1992) The effect of secondary ettringite formation on durability of concrete: A literature analysis. PCA Research and Development Bulletin RD108T, 1-115.

Deng, M. and Tang, M. (1994) Formation and expansion of ettringite crystals. Cement and Concrete Research, 24, 6, 119-126.

Diamond, S. (1996) Delayed ettringite formation - processes and problems. Cement and Concrete Composites, 18, 3, 205-215.

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, 22, 209-222.

Hartshorn, S.A., Sharp, J.H., and Swamy, R. N. (2002) The thaumasite form of sulfate attack in Portland-limestone cement mortars stored in magnesium sulfate solution. Cement and Concrete Composites, 24, 351-359.

Kosmatka, S.H. and Panarese, W.C. (1990) Design and control of concrete Mixtures. 13th Edition, Portland Cement Association, 206p.

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. and Cody, R.D. (2002) Secondary mineral formation and expansion mechanism involved in concrete pavement deterioration. Korean Society of Engineering Geology, 12, 1, 95-109.

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. 8, 2, 137-145.

Metha, P.K. (1969) Morphology of calcium sulphoaluminate hydrate. Journal of the American Ceramic Society, 52, 9, 521-522

Metha, P.K. (1983) Mechanism of sulfate attack on Portland cement concrete - another look. Cement

- and Concrete Research, 13, 3, 401-406.
- Monteiro, P.J.M (1985) Ettringite formation on the aggregate-cement paste interface. *Cement and Concrete Research*, 15, 2, 378-380.
- Neville, A.M. (1969) Behavior of concrete in saturated and weak solutions of magnesium sulphate or calcium chloride. *Journal of Materials*, 4, 4, 781-816.
- Metha, P.K. and Wang, S. (1982) Expansion of ettringite by water adsorption. *Cement and Concrete Research*, 12, 1, 121-122.
- Oberholster, R.E., Toit, P. D.U., and Pretorius, J.L. (1984) Deterioration of concrete containing a carbonaceous sulphide-bearing aggregate. In: Bayles, K. and Albuquerque, C.A.R.K (eds.), *Proceedings of the 6th International Conference on Cement Microscopy*, International Cement Microscopy Association, New Mexico, 360-373.
- Older, I. and Gasser, M. (1988), Mechanism of sulfate expansion in hydrated portland cement. *J. American Ceramic Society*, 71, 1015-1020.
- Ramchandran, V.S., Phill, M., and Ceram, F.I. (1976) *Calcium Chloride in Concrete*. Applied Science Publishers Ltd, 207 p.
- Sahu, S, Badger, N., and Thaulow, N. (2002) Evidence of thaumasite formation in Southern California concrete. *Cement and Concrete Composites*, 24, 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., 172p.
- Worthington, J.C., Bonner, D.G., and Nowell, D.V. (1988) Influence of cement chemistry on chloride attack of concrete. *Materials Science and Technology*, 4, 305-313.
- 
- 2003년 2월 26일 원고접수, 2003년 3월 12일 게재승인.