

## 고압벽돌의 백화원인에 대한 기초적 연구

한 상 목\*    신 건 철\*\*

Fundamental Study on the Cause of Efflorescence in Calciumsilicate Brick

Sang-Mok Han    Kun-Chul Shin

### Abstract

The cause of efflorescence originated from calciumsilicate hydrate brick was studied and some reports on efflorescence were reviewed.

The main ingredient of undesirable efflorescence powder was sodium sulphate.

It was found that influx of sodium and sulphur components was resulted from hydration water and fine sand.

### 1. 서    론

칼시움실리케이트 벽돌은 일명 고압벽돌이라고도 불리우는 건축자재로서 1800년경부터 유럽 각국에서 사용되기 시작한 이래 최근에는 국내에서도 생산이 되고 있으며 앞으로도 그 사용범위가 확대될 것이 기대되는 제품이다.

이 제품의 특징은 원료의 구입이 용이하며 원가가 저렴할 뿐 아니라 고강도로서 방열 방음효과 등이 높으며 또한 외관이 미려하여 건축자재로서는 매우 우수한 제품이다. 그러나 이 제품은 많은 장점에도 불구하고 단 한가지의 결점인 백화(Efflorescence)현상 때문에 사용시에 문제점이 있다.

백화현상은 1877년 Aron<sup>1)</sup>에 의해 그 성분이 분석 보고된 이래로 Brownell<sup>2)</sup>의 기초연구

와 Butterworth<sup>3)</sup>의 가용성염과 백화간의 관계 연구 등 수 많은 연구보고가 있었으며 벽돌의 경우 제조방법에 대한 ASTM의 규정인 C67 - 44가 적용되고 있고 Hirsch<sup>4)</sup> 방법이나 Amb-erg<sup>5)</sup> 시험방법이 확립되었으며 Marschner<sup>6)</sup>는 환원분위기에 의한 효과를 보고하였으며 Rutgers<sup>7)</sup>는 BaCO<sub>3</sub>의 첨가효과에 대해 발표한 바 있다.

위의 논문들은 주로 점토제품에 관한 연구들이지만 그밖에 석고제품<sup>8)</sup>이나 칼시움실리케이트 벽돌의 백화에 관한 연구보고는 별로 많지 않다.

본 연구에서는 칼시움실리케이트 벽돌의 백화현상에 대한 기초적 이론을 확립하며 또한 모델공장을 선정하여 실제 생산업체에서의 백화 발생원인을 간단하게 규명하고자 하였다.

\* 江原大學校 工科大学 材料工學科 副教授

\*\* 江原大學校 工科大学 材料工學科 助教授

## 2. 실험방법 및 결과

### 2-1) Sand

원료저장보관소에서 채취한 시료는 강변유역에 산재한 비교적 양질의 규사이다. 표준체로 입도분포를 조사하고 200 mesh 이하의 미세한

입자를 구분하여 규사의 화학조성을 분석한 결과 표 1, 표 2와 같았다.

Table 1. particle size distribution of sand

Sieve (mesh)	25	45	100	200	pan
Residue (wt%)	0.35	48.98	49.07	1.54	0.02

Table 2. Chemical composition of sand

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Ig. loss
Sand	78.0	19.0	0.7	0.9	0.4	2.43	3.76	(wt.%) 0.7
Sand Passed 200mesh	70.4	15.2	4.0	2.0	1.1	2.47	2.99	(wt.%) 1.5

이 표에서 보던 간단한 수세조작으로 제거가 가능한 미세입자는 SiO<sub>2</sub> 성분이 적은 대신 불순물로 보이는 장석질 광물이나 운모계의 불순물 미립자가 포함된 것으로 보인다.

200 mesh 통과 규사와 잔사분의 광물조성을 조사하기 위해 X-선 회절분석을 한 결과 그림 1, 그림 2와 같으며 이때의 조건은 CuK<sub>α</sub>, Ni-filter, 35 Kv, 20 mA였다.

이 그림에서 알 수 있는 것처럼 규사원료는

주로 Quartz로 되어 있으나 일부의 장석질과 운모, 그리고 미세입자에는 점토질 성분이 혼재되어 있다. 결국 알칼리함량은 미세한 입자의 양이 증가할 수록 늘어날 것으로 보인다.

### 2-2) 생석회

Lime은 CaCO<sub>3</sub>를 하소하여 얻은 CaO로서 규사와 마찬가지로 사용원료의 화학조성을 분

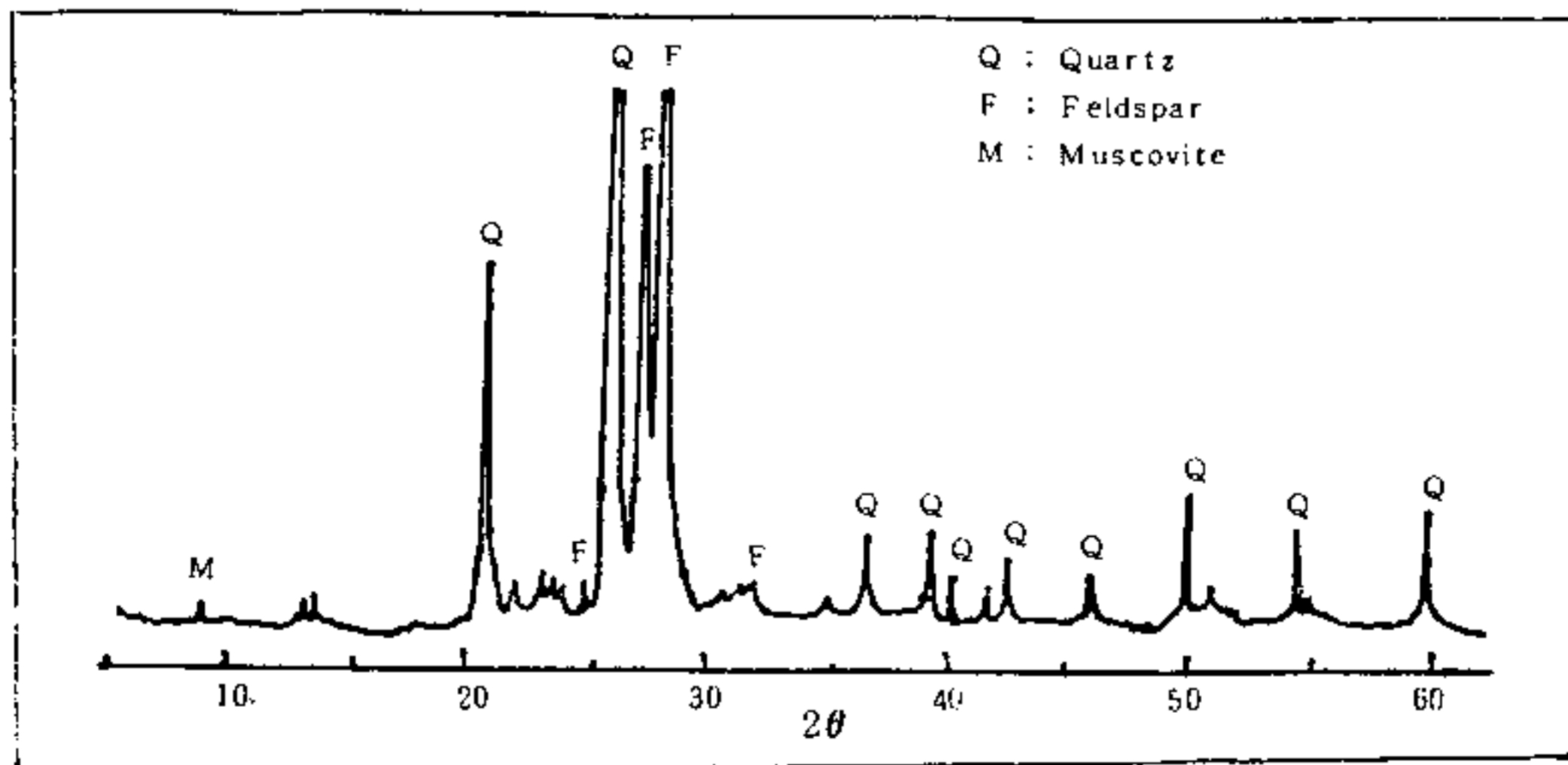


Fig.1. X-ray diffraction pattern of sand

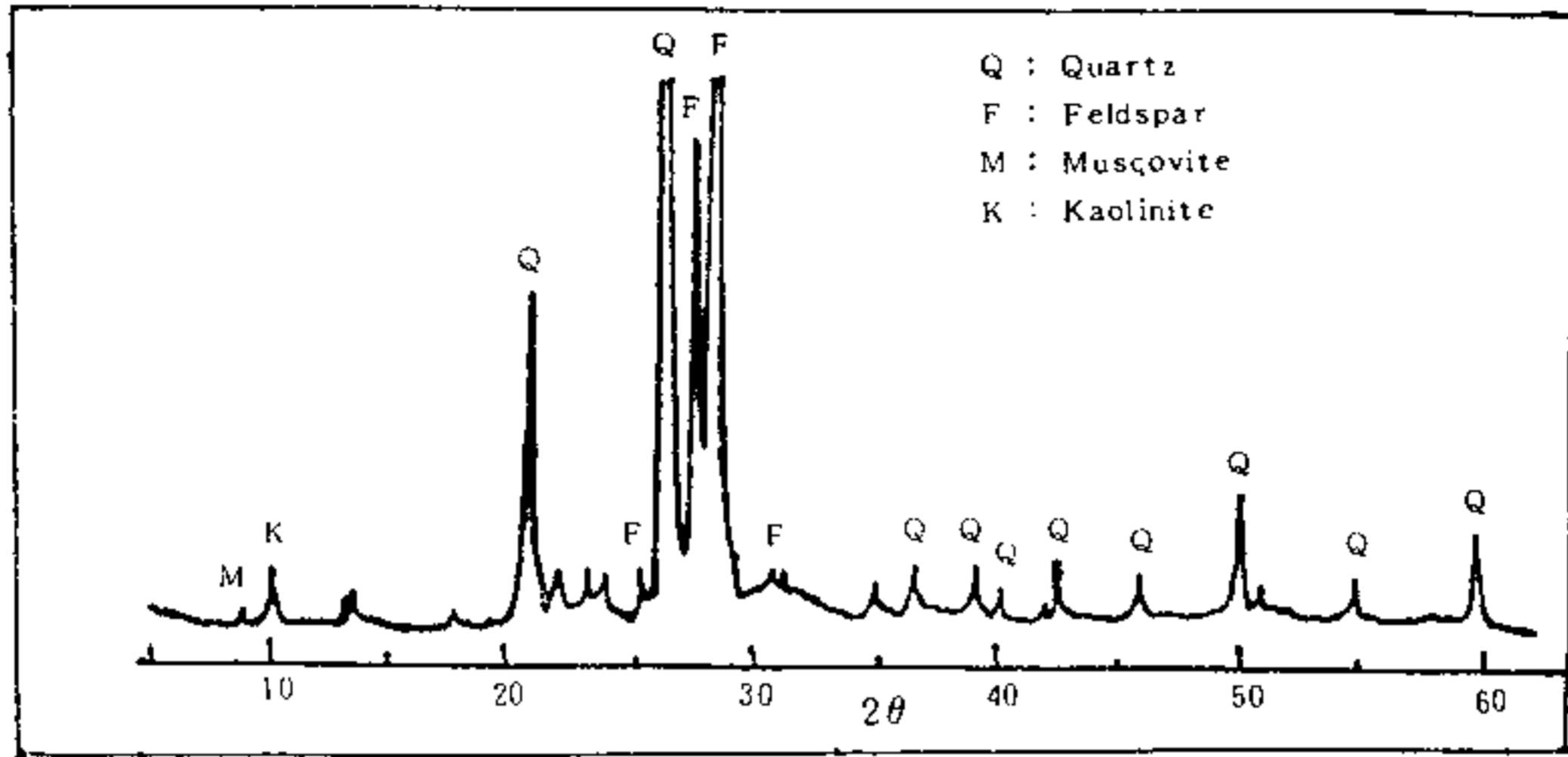


Fig.2. X-ray diffraction pattern of sand passed 200mesh

석하여 표 3의 결과를 얻었다. 표에서 보면 석회분 이외의 불순물이 다소 보이지만 그 중 알칼리 성분은 거의 없으며 강열감량으로 나타나

는 성분은  $\text{CaCO}_3$ 를 하소 처리할 때 연료에 포함되어 있는 유황성분이 남아 있을 가능성이 있다.

Table 3. Chemical composition of lime

	CaO	MgO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Ig. loss	Fineness (170mesh residue) (wt. %)
Lime	93	1.5	1.5		4	95

### 2-3) 수화수

칼시움 실리케이트의 반응과 수화에 필요한 수분은 공장부근에서 채취한 지하수와 이 지하

수를 간단히 여과 처리한 후 AA분석기와 비색 분석법으로 수질검사를 하였으며 그 결과 표 4와 같았다.

분석결과 실제 공장에서 지하수를 여과처리

Table 4. Analysis table of underground water

	Ca	Mg	Cl	Na	Fe	$\text{CO}_3$	$\text{SO}_3$
Underground water before filtration	22.3	14.0	17.2	12.5	11.72	93	(mg/l) 40
Underground water after filtration	22.0	13.6	17.3	12.5	0.31	93.2	(mg/l) 40

하더라도 Fe 이온만 제거될 뿐 다른 양이온들은 거의 변화가 없다. 따라서 알칼리이온의 제거를 위해서는 다른 화학적 처리가 필요하다. 또한 이 물속에는 Na 이온과 탄산성분 및 유황성분이 비교적 다량 포함되어있으므로 백화발생의 주요한 원인이 되고 있음을 알 수 있다.

### 2-4) 백화분말

실제공장에서 제품생산시 2275 kg의 규사와 225 kg(9.09%)의 생석회에 10% 정도의 수분을 공급하여 150 kg/cm<sup>2</sup> 압력으로 제품을 성형한다. 성형된 제품은 autoclave 내에서 16 kg/cm<sup>2</sup> 증기

압으로 6시간 정도 양생시켜 칼시움실리케이트 벽돌을 만든다.

제조된 벽돌을 노천 야적장에 보관할 때 수개월 이후부터 제품표면에 백화가 발생하기 시작한다. 즉 백색의 결정분말들이 표면에 나타나려 다량의 수분이 침투되면 이 분말은 수분 속에 용해된다.

백화결정은 수분이 건조되면 용액으로부터 재석출되어 나타나며 용해와 석출이 반복됨에 따라 표면에는 그 양이 점차로 증가하게 된다. 시료 표면으로부터 조심스럽게 채취한 백화분말을 분석한 결과 표 5와 같았으며 X-선 회절 분석 결과를 그림 3에 보인다.

Table 5. Chemical composition of efflorescence powder

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K O
Efflorescence powder	2.1	1.6	0.1	1.3	tr	44.9	(wt.%) 0.11

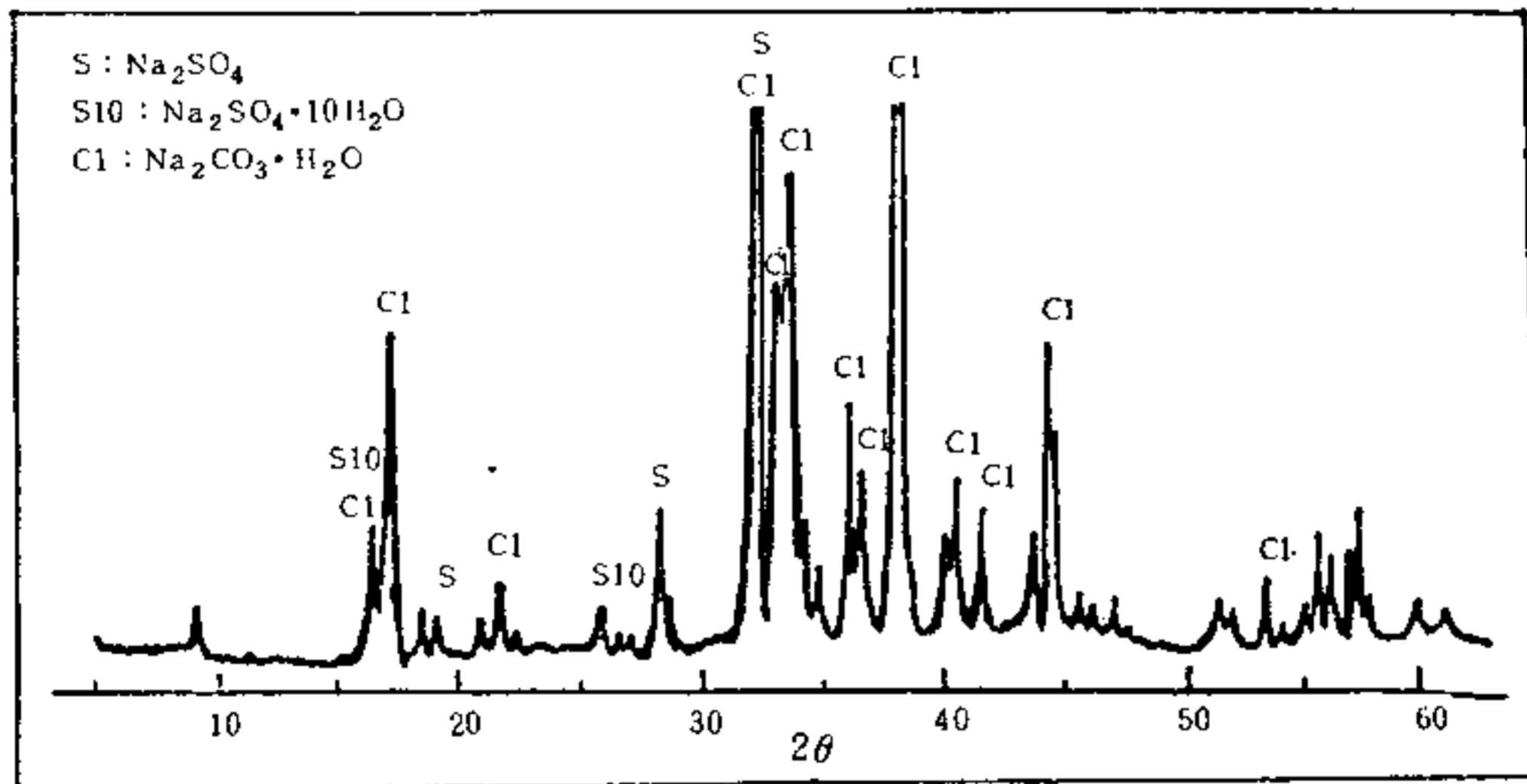


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of efflorescence powder

고압벽돌에서 발생하는 백화분말은 지금까지의 연구결과에 의하면 주성분이 황산나트륨( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )으로 규명되고 있다. 이 황산 나트륨은 대기중에 있는 수분을 흡수하면 서서히 10수염( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ )으로 되며 주위의 조건에 따라 이들의 양도 변하므로 이 두가지 성분이 서로 혼재될 수도 있다. 표 5에서처럼 백화분말의 알칼리 성분은 거의 나트륨 성분인 것을 알 수 있다. 또 X-선 회절도에 의하면 황산나트륨과 탄산나트륨 결정이 함께 나타나는 것으로 보아 황산나트륨 성분 속에 일부 탄산나트륨이 혼재되어 있는 것으로 보

인다.

또한 이 백화분말 시료의 형태를 직접 관찰하기 위해 표면을 Au ion sputtering 처리한 후 SEM으로 20Kv로 2500배 확대하여 본 결과 그림 4와 같았다.

이 사진에서는 백화분말 결정들이 순수하며 비교적 침상으로 잘 발달되어 있음을 확인할 수 있었다.

### 3. 고 찰

백화의 발생조건을 고찰해 보면 대단히 복잡

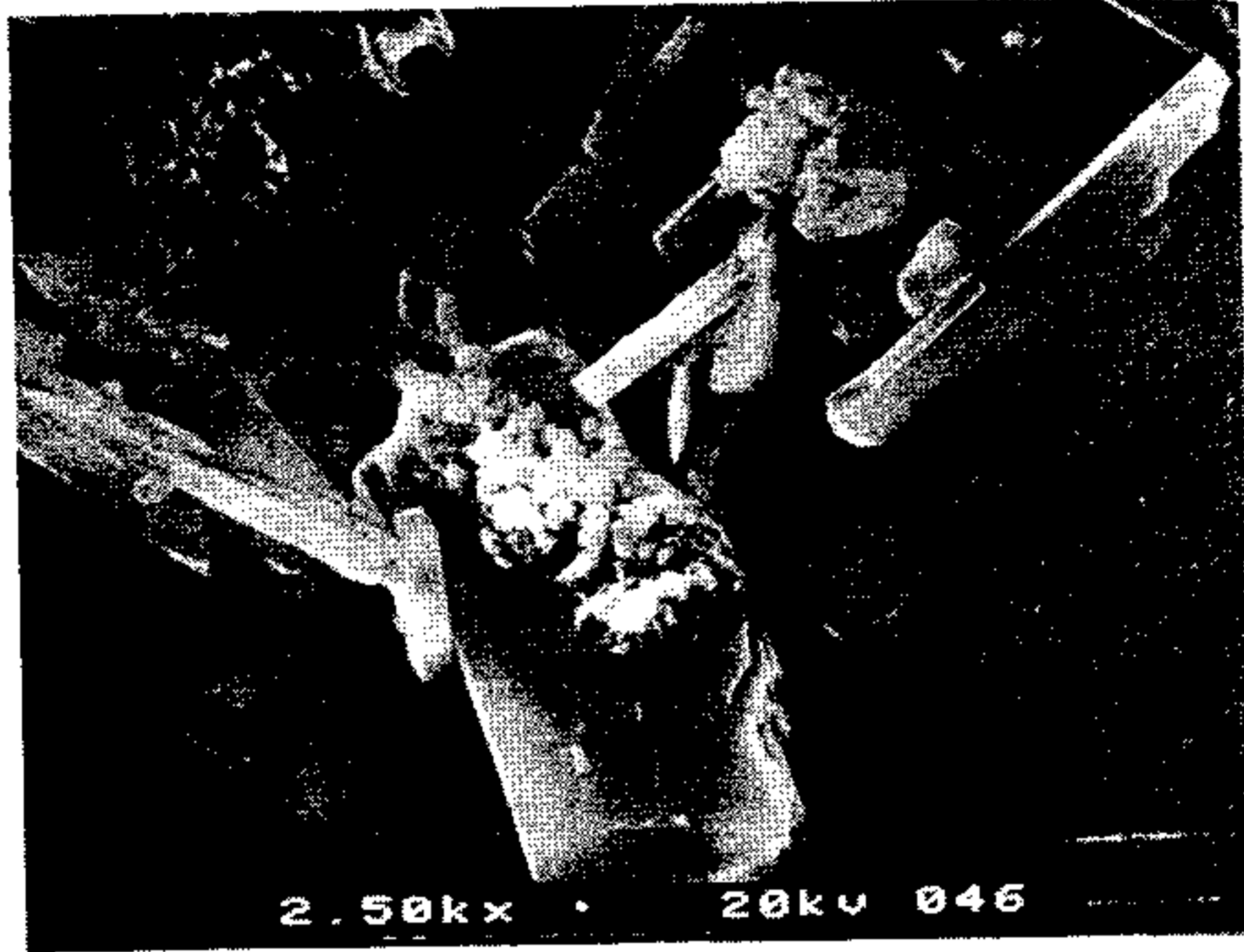


Fig.4. SEM micrograph of efflorescence powder

하다. 대체로 고압벽돌의 기공도나 형태, 크기 그리고 백화성분의 화학조성, 주위의 온도, 습도 등에 크게 영향을 받으며 수용성의 백화성분이 수분에 녹아나오는 경우 문제가 되는 성분은 주로 Na, Mg 및 Fe(II)의 황산염이다. 수분의 존재도 매우 중요한데 고압벽돌 내부에는 수분이 일정량 존재하지 않으면 안되나 과잉으로 존재하면 백화성분은 액상으로 남아있게 되며 수분이 지나치게 적으면 백화발생이 억제된다. 수분이 벽돌내부에서 이동하면 백화성분인 염류가 용해하여 모세관을 통해 벽돌 제품의 표면으로 운반된다. 이때 수분의 이동은 모세관 현상에 의해 좌우되며 표면에서 수분이 증발할 때 백화결정이 석출하기 시작하는데 수분이 서서히 증발하는 경우에 백화성분의 포화용액 생성이 억제된다. 염의 용액이 표면으로 이동하면 용해된 염은 농도가 높은 곳으로부터 낮은 곳으로 즉 표면으로부터 벽돌내부로 확산된다. 또 표면에서의 수분증발이 모세관을 통해 표면으로 이동하는 속도보다 빠르면 백화는 표면에서 발생되지 않고 내부의 어느 일정한

깊이에서만 생기게 된다.

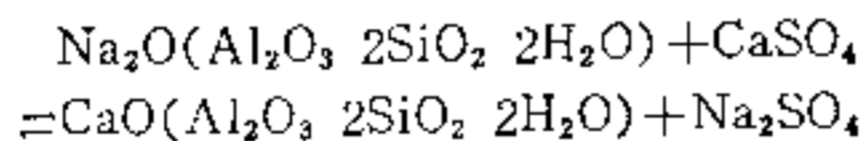
백화는 일반적으로 Na의 황산염, 인산염, 플루오르화물, 플루오르화규산염, 탄산염, 수산화물, 다중인산염 등의 존재하에서 발생한다. 이때 백화의 정도는 Na염에 대한 음이온의 종류에 따라 영향을 받는데 심한 영향을 받는 경우로는 인산나트륨, 탄산나트륨 및 황산나트륨의 존재하에 발생하며 가장 덜한 경우로는 플루오르화규산나트륨이 존재할 때이다. 대개 Na, Ca, Mg의 염화물의 존재하에서는 백화가 발생되지 않으며 발생된다하더라도 그 양은 매우 적다.

백화발생에 필요한 알칼리염의 양에 대해서는 석고의 경우 연구<sup>8)</sup>된 바가 있는데 대개  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 로서 0.1% 이상 존재하면 백화가 발생한다고 알려져 있다. Rihanek의 보고<sup>9)</sup>에 의하면 수용성염이  $\text{Na}_2\text{O}$ 로서 0.05% ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 로는 0.115%) 존재할 때 백화가 발생한다고 한다. 백화성분의 최대 허용치는 건축재료에 대해서  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 나  $\text{MgSO}_4$ 의 최대 허용량으로 0.04—0.15% 값이 제안되고 있다. Wolfke<sup>10)</sup>는

벽돌의 강도에 맞는  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 의 최대허용치는 0.01—0.05%라고 제안한 바 있다.

한편 백화발생의 원인인 염류가 유입되는 과정은 처음부터 원료에 염류가 함유되어 있는 경우와, 사용도중에 유입되는 두 경우로 나눌 수 있다. Schaffer 에 의하면 적벽돌의 경우 표면에 발생한 백화의 주성분은 황산나트륨이며 이것은 특히 벽돌소지가 다공성이고 투수율이 높을 때 생성되기 쉽다고 하였다. 이 염류는 주로 벽돌표면에 결정을 생성하게 되며 벽돌이 물에 젖어있는 상태에서 건조될 때 수분증발이 대부분 표면에서 일어나면 벽돌속에 녹아있는 염류가 용액상태로 표면에 운반되어 결정을 석출시키며 표면증발속도가 높으면 결정은 벽돌내부에서 생성하게 된다. 이와같은 표면과 내부에 생성된 백화결정의 경우 표면의 백화결정은 빗물에 의해 씻기게 됨으로 결국은 점차 제거되지만 내부의 것은 제거되기도 어려우며 제품 강도에도 영향을 미치게 된다.

원료중에 장석이나 운모광물, 벤토나이트 등을 함유할 경우는 알칼리, 알루미늄, 규산염 혹은 알칼리칼시움실리케이트 등이 석출하며 점토, 탄산소다 및 석영을 혼합 용융시켜 제오라이트를 합성시킨 후 칼시움염의 함유수분을 접촉시킨 결과 다음과 같은 반응으로 나트륨염이 생성됨을 확인하였다.



이 반응으로 칼시움염이 알칼리염을 유리시키는 것을 알 수 있다. 한편 석회석을 사용한 건축물에서 탄산가스과 산성유황산화물 가스의 영향도 적지 않다. 일반적으로 탄산칼시움은 순수한 물에 대한 용해도는 적으나 탄산가스가 녹아있는 물에 대한 용해도는 대단히 크다.

즉 석회석 건축물의 침식은 대기중 탄산가스

가 용해된 빗물에 영향을 받을 수 있다. 또한 대기중 유황화합물의 주성분은 이산화유황으로 이것이 물에 쉽게 용해되어 약산인 아황산을 만들며 탄산칼시움과 반응하여 비교적 불용성인 아황산칼시움을 만들고 이것은 또 산소와 반응하여 황산칼시움을 만들기도 한다.

백화의 주성분인 황산나트륨은 처음에 수용액으로부터 석출될 때는 10수화물( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )로 될 것이나 주위의 온도와 증기압에 의해 점차 결정수를 상실하게 되면 무수염으로 변할 것이다. 결국 본 연구결과에서도 이를 확인할 수 있었으며 백화발생의 조건에 대해 여러가지 관점에서 제품별로 고찰을 하였다.

따라서 고압벽돌에 대한 백화연구도 아직은 국내에서 생산공장 중심의 기초연구 단계에 있으나 앞으로는 많은 기본적인 연구와 백화발생 억제에 대한 효과적인 연구가 수행되어야 할 것이다.

#### 4. 결 론

칼시움실리케이트 벽돌의 백화현상의 원인을 조사한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

백화분말의 주성분은  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 로서 이것은 주위의 조건에 따라 10수염 형태로도 존재되어 있으며 백화발생의 주 원인은 강물에서 채취한 수화수에 있다. 이속에는 나트륨성분과 황산기가 다량 함유되어 있어 백화발생의 주 원인이 되고 있으며 사용원료 중의 모래에도 나트륨 성분이 일부 함유되어 있어서 이들이 복합적으로 작용하는 것으로 보인다.

따라서 백화현상을 방지하기 위해서는 지하수를 처리하여 나트륨과 황산기를 제거하여야 하며 또한 모래속에 함유된 미세한 불순물 입자를 분리 제거하는 것이 바람직하다.

#### 參 考 文 獻

1. Dr. Aron "Salt Efflorescence on Brick" Tonind. Ztg. 1(19) 147 (1877)
2. W.E. Brownell "Fundamental Factors Influencing Efflorescence of Clay Products"

- J. Am. Cer. 32(12) 375 (1949)
3. B. Butterworth "Contributions to Study of Florescence" Tran. Cer. Soc. 35(3) 105 (1936)
  4. H. Hirsch "Improved Soaking Test" Tonind. Ztg. 56(11) 150 (1932)
  5. C. R. Amberg et al "Wick for Testing Efflorescence Tendencies of Materials" Am. Cer. Soc. Bull. 25(1) 7 (1946)
  6. W. Marschner "Efflorescence on Brick and Its Cause" Tonind. Ztg. 55(96) 1325 (1931)
  7. R. Rutgers "Attack of Brick and Masonry by Salts" Klei 27(12) 101 (1935)
  8. I. Tanaka et al "Efflorescence on Gypsum Plaster" Onoda Report 31(1) 101 (1979)