

용액합성실험에 의한 에트린자이트 결정성장억제 연구

A Study for Crystal Growth Inhibition of Ettringite by Solution Synthesis Experiment

이 호 민(Hyomin Lee) · 황 진 연(Jinyeon Hwang)* · 오 지 호(Ji Ho OH)

부산대학교 지질환경과학과

(Department of Geological Environmental Sciences, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea)

요약 : 에트린자이트(ettringite, $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$)는 콘크리트 내에서 특이한 성질을 나타내는 황산염광물이다. 팽윤성 결정구조로 인해 경화된 콘크리트에 이차적으로 생성되면 팽창과 균열을 발생하여 콘크리트 내구성을 저하함으로써, 흔히 콘크리트의 암으로 불려진다. 본 연구에서는 국내에서 상업적으로 스케일링 방지제 혹은 청관제로 활용되고 있는 일부 결정성장억제제를 선택·적용하여, 콘크리트에 유해한 황산염이차 광물인 에트린자이트의 결정성장억제 가능성을 시험하였다. 시험을 위한 에트린자이트 용액합성법을 개발하고, 세 가지 유형의 결정성장억제제들의 에트린자이트 결정성장에 대한 억제 효과를 검토하였다. 에트린자이트의 용액합성시험 결과, 수산화칼슘 포화용액에 대한 황산알루미늄 용액의 양적 균형이 이루어진 상태에서 순수한 에트린자이트가 생성되며, 용액 중 SO_4^{2-} 이온에 대해 Ca^{2+} 이온의 비율이 증가함에 따라 모노설페이트(monosulfate) 혹은 세미설페이트(semisulfate)가 생성된다. 용액합성법에 의한 에트린자이트의 결정 생성은 용액들의 반응 시작과 거의 동시에 일어나며(induction time < 2min.), 반응 시작 1시간 정도 지나면 반응이 거의 완료되는 것으로 나타났다. 결정성장억제제들의 에트린자이트 결정성장억제 효과에 대한 실험결과, 폴리카복시산염(Polycarboxylate)계의 PBCT (2-Phosphonobutane-1,2,4-Tricarboxylic Acid)와 무기인산염(inorganic phosphate)계의 SHMP (Sodium Hexametaphosphate)는 실험조건에서 상대적으로 에트린자이트 결정성장억제의 효과는 적은 것으로 나타났다. 반면에 유기인산염(organic phosphate)계의 HEDP (1-Hydroxyethylidene-1, 1-Diphosphonic Acid)는 0.1 vol.% 이상의 농도에서 효과적으로 에트린자이트 및 기타 황산염광물들의 결정성장을 억제하여 비정질의 겔(gel) 상의 물질을 생성하였다.

주요어 : 에트린자이트, 스케일링 방지제, 용액합성, 결정성장억제, 콘크리트

ABSTRACT : Ettringite ($\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) is a sulfate mineral that shows a complicate property in concrete. It is often called as “a cancer of concrete” because secondary ettringite formation in hardened concrete often cause expansion and cracking of concrete due to its expansive crystal structure. In the present study, we tested the possibility for crystal growth inhibition of secondary ettringite by crystallization inhibitors that are commercially used for scaling inhibitors in Korea. For the test, we developed a method of ettringite solution synthesis. Three types of crystallization inhibitors were selected and examined the effects on ettringite growth inhibition. The experimental results of ettringite solution synthesis indicated that ettringite was successfully synthesized under condition that the mass balance between calcium hydroxide saturated solution and aluminum sulfate solution was attained. Monosulfate and semisulfate were synthesized when the ratio of Ca^{2+} ions to SO_4^{2-} ions was

*교신저자: hwangjy@pusan.ac.kr

increased. The induction time of ettringite crystallization was less than 2 min. and crystallization was almost completed within an hour. The experimental results of ettringite crystallization inhibition showed that organic PBCT (2-Phosphonobutane-1,2,4-Tricarboxylic Acid) and inorganic SHMP (Sodium Hexametaphosphate) were relatively less effective on ettringite crystallization inhibition under experimental conditions. However, organic HEDP (1-Hydroxyethylidene-1,1-Diphosphonic Acid) effectively prevented ettringite growth with producing amorphous gel phase materials up to inhibitor concentration 0.1 vol.% of aluminum sulfate solution.

Key words : Ettringite, scaling inhibitor, solution synthesis, crystallization inhibition, concrete

서 론

에트린자이트(ettringite, $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$)는 콘크리트 내에서 독특한 성질을 나타내는 황산염광물이다. 포트랜드시멘트에서 알루미늄산 3석회(tricalcium aluminate, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$)와 수화반응으로 포트랜드 시멘트의 수화과정 초기에 생성되는 반응 산물로서 에트린자이트는 콘크리트의 경화시간 조절, 강도 증가와 수축작용 방지에 중요한 역할을 한다. 특히, 에트린자이트의 시멘트를 빠르게 경화시키는 특성과 팽윤성 결정구조(그림 1)로 인한 팽창 특성을 활용해 근래에는 팽창성시멘트와 초속경시멘트와 같은 특수 목적용 CSA시멘트(calcium sulphoaluminate cement)의 제조에 활용된다(조준현, 2003; Kosmatka and Panarese, 1990; Taylor, 1990; Mindess *et al.*, 2003). 또한, 에트린자이트는 흡착 혹은 이온교환을 통하여 양이온 및 음이온을 고정화할 수 있으므로, 금속오염물질의 고정화매체로서 오염지역정화, 중금속폐기물의 고정화 및 고형화, 폐수처리 등에 활용되고 있다(Cougar *et al.*, 1996; Perkins and Palmer, 1999; Zhang and Saito, 2000; Zhang and Readon, 2003). 에트린자이트의 Ca^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} 와 OH^- 는 다양한 양이온 및 음이온과 원활하게 이온교환반응을 일으키는 것으로 알려져 있다(Gougar *et al.*, 1996). 따라서 근래에는 에트린자이트의 다양한 인공합성방법에 의한 연구가 시도되고 있다(Zhang and Saito, 2000; Alvarez-Ayuso and Nurteren, 2005).

시멘트의 초기 수화반응시 생성되는 반응 산물로서 에트린자이트와 달리, 경화 후에 형성되는 에트린자이트는 팽윤성 결정구조로 인하여 팽창과 균열을 초래하여 급격한 성능저하를 유발함으로써, 흔히 콘크리트의 암으로 불려진다(Day, 1992; Wolter, 1996). 이들 유해성 이차황산염광물들의 형성에 의한 콘크리트의 조기열화현상은 해수, 광산폐수, 황

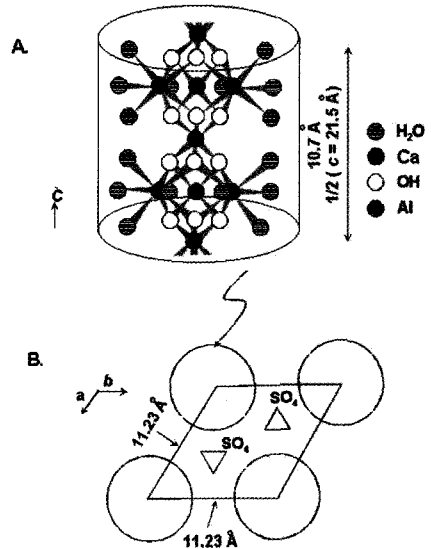


Fig. 1. Ettringite crystal structure. (A). Structure of ettringite column, one-half unit cell. Structure is parallel to the *c* crystallographic axis. The *c* spacing is 21.5 Å. Modified from Taylor (1992). (B). View of a-b plane. The circles represent ettringite columns, and the regions between the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

화광물을 다량 함유한 암반 내의 지하수가 유입되는 환경에 설치된 콘크리트에 광범위하게 나타난다. 또한, 이들 광물들의 형성에 의한 피해는 과도한 량의 황산염이 포함된 재료(즉 시멘트, 골재, 포졸란과 같은 첨가제)가 사용된 콘크리트와 주위 환경으로부터 황산염이 공급되어지는 콘크리트 구조물들에서도 광범위하게 보고되고 있다(Diamond, 1996; Gaze and Cramond, 2002; Hartshorn *et al.*, 2002). 해양 및 지하구조물, 환경오염방지를 위한

시설물의 건설이 증가함에 따라, 해수, 오염된 지하수와 지표수로부터 황산염의 유입에 의한 이황화물 광물형성에 의한 콘크리트의 조기열화에 대한 적절한 열화방지대책 내지 내구성 증가를 위한 방안은 현재의 콘크리트 기술이 극복해야 할 하나의 주요한 과제로 되어 있다. 대부분의 기존 연구는 플라야쉬나 고로슬래그와 같은 광물혼화제를 사용한 콘크리트 방수성 개선으로 외부 화학물질의 유입을 차단하는 등의 콘크리트의 물성특성 개선에 대한 연구가 시도되고 있으나, 화학적 작용에 의해 생성되는 콘크리트에 유해한 이차광물들의 생성 메커니즘과 이에 따른 열화과정에 대한 규명에 대한 연구와 이를 근거로 한 이차광물들의 형성억제를 통한 내구성 향상을 꾀하는 연구는 여전히 많이 부족한 실정이다. 국내에서도 외부유입 화학물질에 의한 콘크리트의 광물학적·화학적 변화 및 콘크리트의 성능저하 현상 규명에 대한 근원적 연구와 이를 근거한 내구성 증대에 대한 다양한 방안 및 기술개발을 위한 기초적 연구들이 반드시 필요한 시점이다.

선행연구 결과(Lee and Cody, 2002; 이효민과 황진연, 2003; 이효민 외, 2003; Lee *et al.*, 2005)에 의하면, 에트린자이트에 의한 콘크리트의 성능저하는 결정성장에 의한 압력과 더불어 에트린자이트의 팽윤으로 발생하는 팽창압에 의한 콘크리트의 팽창과 균열에 의해 일어난다. 따라서 경화된 콘크리트에서의 에트린자이트 결정 성장을 억제시킬 수 있는 적절한 결정성장억제법을 개발 적용하면, 에트린자이트의 팽윤성 결정구조를 변화시켜 비 팽윤성 광물을 형성하거나 성장을 억제할 수 있으므로, 이들 광물의 이차적 성장에 의한 콘크리트의 성능저하를 감소 내지 방지가 가능할 것이다.

따라서 본 연구에서는 국내에서 상업적으로 스케일링 방지제 혹은 청관제로 활용되고 있는 결정성장억제제를 발굴 적용하여 콘크리트에 가장 유해한 황산염이차 광물인 에트린자이트의 결정성장에 대한 억제의 가능성을 시험하고자 하였으며, 이 시험을 위한 최적의 에트린자이트 용액합성법을 개발하고자 하였다. 다양한 조건을 적용한 용액합성법으로 에트린자이트 및 이차황산염광물의 결정을 성장시키는 실험을 하여, 에트린자이트와 황산염계 이차광물의 생성에 필요한 최적의 물리·화학적 조절요소(controlling factor)와 안정도를 분석함으로써 최적의 에트린자이트 합성법을 제시하였다. 그리고 스케일링 방지제로 국내에서 상업적으로 활용되고

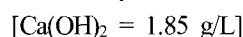
있는 3가지 대표적 유형의 결정성장억제제들을 에트린자이트 용액합성실험에 적용함으로써 이들의 에트린자이트 결정성장에 대한 억제 효과를 검토하였다.

실험방법

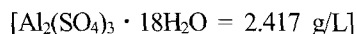
에트린자이트 용액합성 실험

에트린자이트의 결정성장에는 다음의 두 종류의 용액을 기본적으로 사용하였다:

용액 A: Calcium hydroxide saturated solution



용액 B: Aluminum sulfate solution



용액 A는 상온에서 생석회(CaO)를 증류수에 넣어 포화시킨 용액으로서, 충분한 양의 생석회를 증류수에 넣어 밀폐용기에서 2시간 반응시킨 후 여액을 분리한 후 여과한 것이다. 용액 A와 B는 Whatman GF/C filter (0.12 μm pore size)를 사용하여 진공여과장치에서 여과하여 방해석 등의 흡수 포함될 수 있는 고형 내지 결정질 물질을 제거한 후 대기와의 접촉을 최소화하기 위해 합성실험 전 밀봉된 용기에 보관하였다. 에트린자이트 합성 실험은 용액 B 150 ml를 기준으로 다양한 비율의 용액 A를 적용하여 합성에 필요한 최적 비율을 실험을 하였다. 반응시 대기 중 CO₂의 유입을 방지하기 위해 밀봉된 용기 내에서 반응시간을 달리하며 최적의 에트린자이트 결정성장 조건을 파악하도록 하였다. 반응시간에 따라 생성된 결정들은 진공여과장치(cellulose membrane filter: 0.30 μm pore size)로 수거하였다. 이때 필터 상에 수거된 결정은 여과장치위에서 증류수로 충분히 세척하여 용해성 잔류물은 제거되도록 하였으며, 세척 전 여과된 용액은 따로 수거하여 pH를 측정하도록 하였다. 일부 시료는 대기 중에서 자연 건조하여 침전된 결정들을 수거하여 광물상의 변화와 효율성을 비교 분석하도록 했다. 반응시간을 길게 한 경우에는, 반응 중 하루 간격으로 용액 중 pH 변화를 측정하였다. 합성된 결정들은 X-선회절분석과 SEM/EDS 혹은 EPMA/WDS로 결정형, 화학성분과 광물의 종류를 분석하였다.

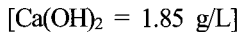
Table 1. Crystallization inhibitors used in this study

Chemical name	Abbreviation	Chemical formula	Molecular weight (g/mol)	Natural pH (1% water solution)	Density
2-Phosphonobutane-1,2,4-Tricarboxylic Acid	PBTC	C ₇ H ₁₁ O ₉ P	270.13	< 2	1.27 ~ 1.31
1-Hydroxyethylidene-1,1-Diphosphonic Acid	HEDP	C ₂ H ₈ O ₇ P ₂	206.03	< 2	1.43 ~ 1.47
Sodium Hexametaphosphate (Metaphosphoric Acid)	SHMP	(NaPO ₃) ₆	611.77	5.5 ~ 7.7	2.18

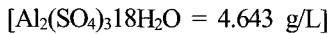
스케일링 방지제의 에트린자이트 결정성장억제 효과 실험

국내에서 상업적으로 스케일링 방지제로 활용되고 있는 인산염 결정억제제들을 실제 콘크리트에 적용하여 유해한 에트린자이트의 생성에 의한 콘크리트 팽창 및 균열을 방지 실험하기 위한 예비연구로서 에트린자이드 용액합성법에 적용, 에트린자이트 결정의 성장에 대한 억제제의 효과를 시험하였다. 실험에는 2종의 유기 결정성장억제제와 1종의 무기 결정성장억제제를 사용하였는데, 다음과 같다: 폴리카복시산염(Polycarboxylate)계의 PBCT (2-Phosphonobutane-1,2,4-Tricarboxylic Acid), 유기인산염(organic phosphate)계의 HEDP (1-Hydroxyethylidene-1, 1-Diphosphonic acid, HEDP)와 무기 인산염중합체(inorganic phosphate polymer)인 SHMP (Sodium Hexametaphosphate). 이들의 화학식과 물리·화학적 특징은 표 1에 나타내었다.

용액 A: Calcium hydroxide saturated solution



용액 B: Aluminum sulfate solution



실험에는 용액 A 300 ml와 용액 B 150 ml가 반응하도록 하였으며, 선택된 결정성장억제제들은 에트린자이트 용액합성에 사용된 용액 B에 대해 1, 0.1, 0.01 vol.%를 적용하여, 각 농도에서 에트린자이트 결정성장억제 효과를 분석하도록 하였다. NaOH용액을 사용하여 희석된 결정성장억제제 용액의 pH를 최소 10.5 이상이 되도록 조절하도록 하였다. 용기에 먼저 150 ml의 용액 B를 넣고 목표 농도의 결정성장억제제를 넣은 후 300 ml의 용액

B를 넣고 밀봉 후 50분간 반응하도록 하였다. 반응된 용액은 진공여과장치(cellulose membrane filter: 0.30 μm pore size)를 사용 여과하고 증류수로 충분히 세척 후 반응생성물을 수거하였다. 수거된 반응생성물들에 대하여 XRD, SEM/EDS, EPMA/WDS 분석과 FT-IR분석을 실시하였다. 반응생성물의 양이 적은 경우에는 여과지를 직접 아연판에 부착시켜 X-선 흡수가 증가되도록 하여 XRD 분석을 실시하였다.

광분산법(Multiple light scattering method)의 적용

Turbiscan MA2000을 사용한 광분산법으로 용액합성에 의한 에트린자이트 결정성장 및 결정성장억제제에 의한 결정성장억제 특성을 분석하여 보았다. 광분산법은 파장이 880 nm인 근적외선에 의한 용액 내 입자에 의한 투과광(transmitted light)과 후방산란광(back scattered light)의 변화를 분석하여, 용액 내 입자의 분포 및 거동 특성을 분석하는 방법이다. 분석에는 위의 용액합성법에 적용한 것과 같은 농도의 결정성장억제제를 포함한 총 6 ml의 용액이 사용되었으며, 용액의 혼합 및 결정성장억제제의 적용은 위의 실험방법과 같은 순서로 하였다. 분석 간격은 2분으로 하고, 총 100분 동안 분석하였다.

결과 및 토의

에트린자이트 용액합성

용액합성 실험결과, 용액 A와 용액 B의 적용비율, 반응시간과 방법에 따라 결정화되는 황산염광물의 종류가 달라졌다. 다양한 실험조건에서 결정

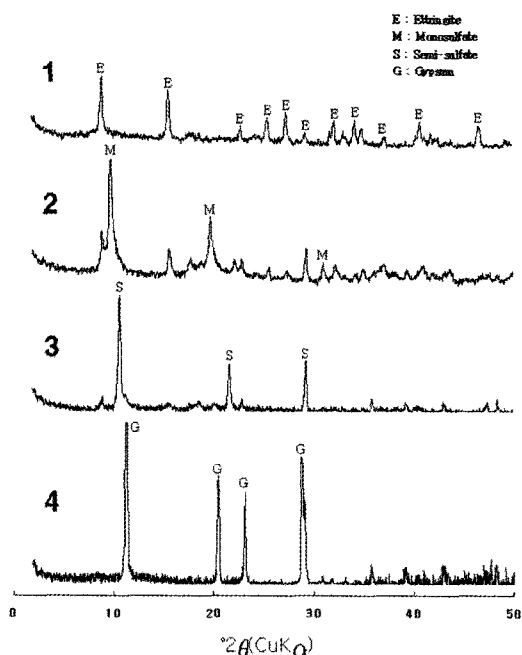


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of solution growth minerals under different experimental conditions. [1] solution A : solution B = 1 : 1, [2] solution A : solution B = 1 : 1 and excess alkalis, [3] solution A : solution B = 2 : 1, [4] under naturals drying condition.

화된 황산염광물들의 X-선회절분석 양상을 그림 2에 나타내었다. 잘 결정화된 침상의 에트린자이트는 용액 A와 용액 B가 1:1인 조건에서 합성되었다(그림 2-1, 3-1). Turbiscan 2000을 활용한 광분산법(light scattering method)으로 분석한 결과, 에트린자이트의 결정 생성은 용액들의 반응 시작과 거의 동시에 일어나며(induction time < 2 min.), 약 30분까지 결정성장이 매우 빠르게 일어나서 반응 시작 1시간 정도 지나면 거의 모든 반응이 이루어지는 것으로 나타났다(그림 4A). XRD분석과 주사전자현미경으로 관찰한 결과, 반응 후 1시간 이내에 세척 수거된 반응생성물에는 다량의 잘 결정화된 침상 에트린자이트와 아주 소량의 방해석만이 형성되어 있는 것으로 나타났다. 오히려, 밀폐된 용기에서 반응시간을 길게 하여 3일 후 고체침전물을 수거한 경우와 비교할 경우 에트린자이트의 결정도와 크기에서 큰 차이가 없었으며, 오히려 반응시간이 길어짐에 따라 더욱 많은 방해석의 결정이 생성되는 것으로 나타났다.

그러나 용액 A와 B의 양적 균형이 맞지 않을 경우, 세미설페이트(semisulfate, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 혹은 모노설페이트(monosulfate, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)가 결정화되며, 아주 소량의 에트린자이트(ettringite, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)만 형성된다. 특히, 용액 A와 용액 B의 비가 2:1 혹은 그 이상의 비에서는, Ca^{2+} 이온의 공급이 과다하고 SO_4^{2-} 이온이 부족한 상태가 되므로 세미설페이트가 다량 형성된다(그림 2-3, 3-3). 이러한 실험결과는, 에트린자이트 합성에 용액 중의 이온 농도에서의 양적 균형이 중요하다는 것을 잘 시사한다. 용액 A와 용액 B가 1:1인 조건에서도 대기에 노출된 상태에서는 반응시간이 길어지면 다량의 방해석의 결정화와 함께 에트린자이트의 결정화가 어려워진다. 특히 반응용기를 밀폐하지 않고 대기에 노출된 상태로 자연 건조하여 형성된 침전물에는 에트린자이트의 결정은 발견되지 않고 다량의 석고와 방해석만이 결정화되어 있다(그림 2-4, 3-4). 자연건조 시 측정된 용액의 pH는 시간이 지남에 따라 점차 낮아진다. 이는 시간이 지남에 따라 수용액 중 방해석이 지속적으로 형성되는 탄산화(carbonation)의 진행되고 잉여 Al이온에 의한 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 생성으로, 용액의 pH가 점차 감소한 결과이다. 에트린자이트는 pH 10.5 이상에서 안정적으로 존재한다(Day, 1990). 따라서 자연건조상태에서는 용액의 pH가 10.5 이하로 낮아짐에 따라 초기 결정화된 에트린자이트는 불안정해져 분해되고, 석고와 방해석으로 재결정된다. 이와 같이 탄산화가 진행됨에 따라 에트린자이트가 불안정해져 분해되는 결과는 Pazares *et al.* (2003)의 연구 결과에서도 제시되었다. 주사전자현미경 관찰로, 석고결정에 에트린자이트의 섬유상 성장습성이 잘 보존되어 나타나기도 하는데(그림 3-4), 이는 초기 성장된 에트린자이트로부터 재결정되었음을 잘 보여주는 것이다. 용액 A와 용액 B가 1:1인 조건에서, 과다 알칼리가 존재하는 경우에는 에트린자이트의 결정화가 지연되는 경향을 보이며, 아주 소량의 에트린자이트만이 결정화되고, 다량의 모노설페이트가 결정화되는 경향도 나타났다(그림 2-2, 3-2).

이상의 실험결과로, 용액합성에 의한 에트린자이트의 결정성장에는 용액 중 Ca^{2+} 이온 농도에 대하여 SO_4^{2-} 이온의 농도가 적절한 비율로 공급되고, 대기와 차단이 최소화된 상태에서 용액의 pH가 10.5 이상으로 유지되는 것이 중요한 것으로 나타났다. 따라서 에트린자이트의 용액합성은, 용액 A와 B의 비율을 1:1로 하고 대기와 차단된 밀봉된

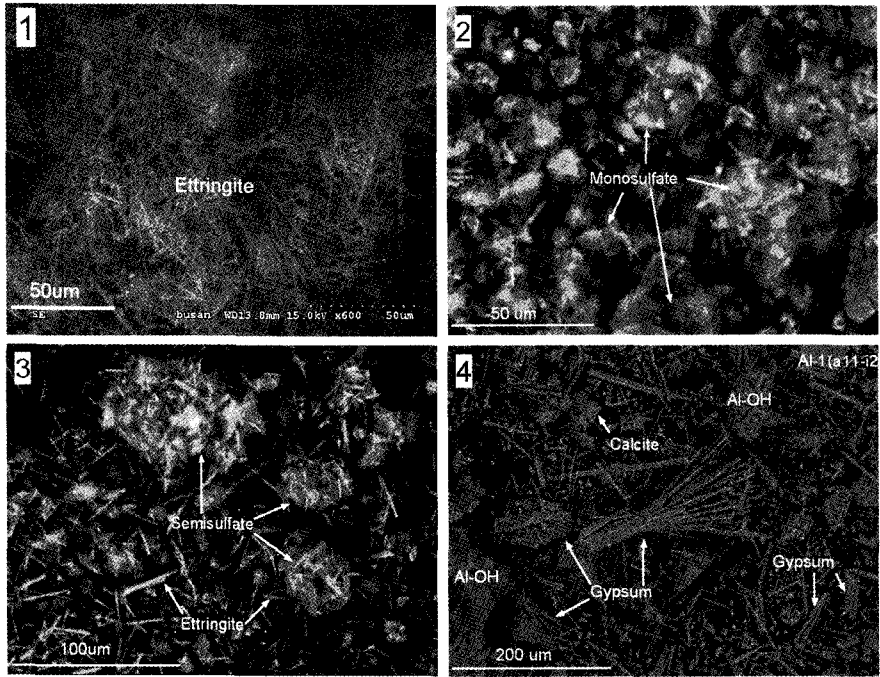


Fig. 3. SEM images of solution growth minerals under different experimental conditions. The experimental condition for each image is explained in Fig. 2. Gypsum and calcite shown in image are re-precipitated from the decomposition of ettringite when the solution was naturally dried.

Table 2. Reaction products after crystallization inhibitor application

Inhibitor concentration (vol% of Sol. B)	PBTC	HEDP	SHP
1	Gel > M > S	Gel	Gel
0.1	E >> M > Gel	Gel	Gel > E > M
0.01	E	E	E >> M

E: Ettringite, M: Monosulfate, S: Semisulfate, Gel: Non-crystalline materials

용기에서 1시간 정도의 반응 후 진공여과장치를 사용 반응생성물을 세척 후 강제 수거하는 것이 최적의 합성법이다.

스케일 방지제의 에트린자이트 결정성장억제 효과

실험결과 적용된 결정성장억제제의 종류와 적용 농도에 따라 서로 다른 에트린자이트 결정성장억제 효과를 나타내었다. 각 결정성장억제제 종류와 적용농도에 따른 X-선회절분석결과는 그림 5에 나타내었으며, 반응생성물에 포함된 물질의 종류는 표 2에 요약하여 나타내었다.

유기 인산염계의 결정성장억제제인 HEDP (1-Hydroxyethylidene-1,1-Diphosphonic acid)의 경우, 0.1 vol.% 이상의 농도에서는 반응생성물로 어떠한 결정질 광물을 생성하지 않고 그림 6과 같은 소량의 겔(gel) 상의 물질만 생성하였다. 그러나 0.1 vol.% 이하의 농도에서는 겔 상의 물질들과 함께 아주 소량의 에트린자이트가 생성되었다. 이는 HEDP는 0.1 vol.% 이상의 농도에서 에트린자이트와 함께 모든 황산염이차광물의 결정성장을 완전히 억제하는 효과가 있음을 잘 보여준다. 생성된 겔은 Ca-Al-P의 성분을 가지며, S는 결여되어 있다(그림 6). 이는 유기 인산염계의 결정성장억제제가 Ca-Al 성분과 선

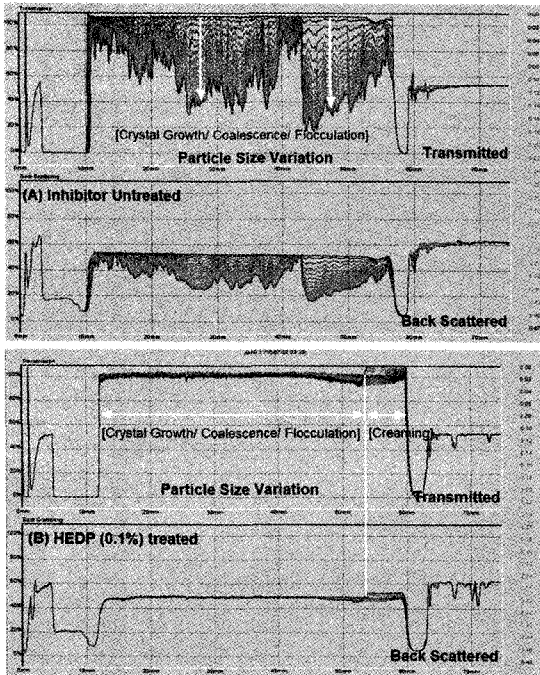


Fig. 4. Multiple light scattering analysis for ettringite solution growth experiment: (A) without crystallization inhibitor and (B) with the addition of 0.1 vol.% HEDP.

택적으로 결합하여 SO_4^{2-} 이온의 결합을 방해하여 결정핵의 생성을 억제하여 에트린자이트의 결정화를 억제할 수 있음을 시사한다.

무기 인산염(inorganic phosphate)계의 SHMP (sodium hexametaphosphate)은 HEDP보다 분자량이 크고 더욱 많은 PO_4^{3-} 이온들 함유하고 있으나(표 1), 유기 결정성장억제제인 HEDP보다 결정성장억제 효과가 떨어지는 것으로 나타났다(표 2, 그림 5). 1.0 vol.% 농도에서는 HEDP와 같이 겔 상의 물질을 형성하여 에트린자이트의 결정성장을 억제하나, 0.1 vol.% 이하에서는 장미상의 모노설페이트와 함께 에트린자이트가 형성되었다. 모노설페이트와 세미설페이트는 염상 내지 판상의 광물로서 팽윤성을 가지지 않아 콘크리트에 무해한 것으로 알려져 있으나, 황산염의 지속적인 공급이 있을 경우 이들 광물들은 에트린자이트로 전환할 수 있다(Metha, 1969; Metha, 1973, 1983; Taylor, 1990).

카르복시산염계의 PBCT (2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid)는 1.0 vol.%의 농도에서 에트린자이트의 생성은 억제하나, 다량의 장미상의 모

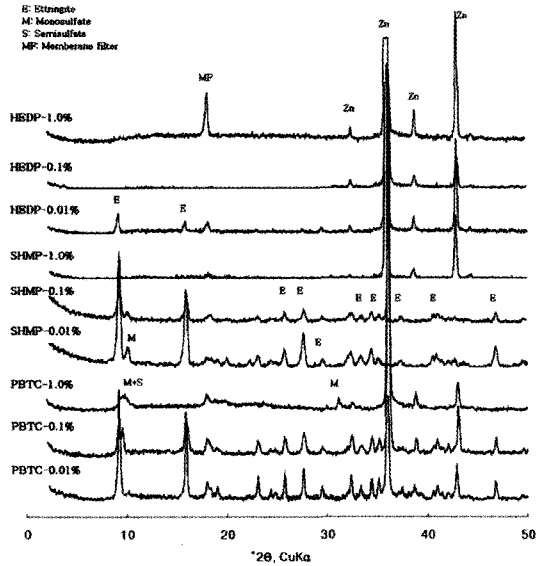


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of reaction products formed with the addition of crystallization inhibitors in ettringite solution growth experiment.

노설페이트 및 소량의 세미설페이트 생성하였으며(표 2, 그림 5, 7), 0.1 vol.% 이하의 농도에서는 모노설페이트와 함께 에트린자이트가 생성되었다. 그림 8에 FT-IR분석에 의한 에트린자이트와 0.1 vol.%의 PBCT 첨가로 생성된 반응생성물에 대한 infrared spectrum의 변화를 나타내었다. 0.1 vol.%의 PBCT 첨가로 생성된 반응생성물은 표 3과 그림 5에서 나타나듯이 주로 에트린자이트와 모노설페이트로 구성되고 약간의 겔 상 물질이 포함되어 있다. $2,960 \sim 2,873 \text{ cm}^{-1}$ 과 $1,271 \sim 988 \text{ cm}^{-1}$ 의 영역에서 가장 현저한 차이가 나타나는데, $2,960 \sim 2,873 \text{ cm}^{-1}$ 는 C-H 흡수선(adsorption band) 영역으로 유기 결정성장억제제가 결합되어 나타나는 것이며, $1,271 \sim 988 \text{ cm}^{-1}$ 의 영역의 변화들은 PO_4^{3-} 가 SO_4^{2-} 를 치환·결합한 결과로 변형된 흡수선을 보인다고 할 수 있다. 이로부터, 유기 결정성장억제제의 PO_4^{3-} -작용기가 에트린자이트의 결정구조에 영향을 주어 에트린자이트의 결정성장을 억제 내지 지연시키는데 주요한 역할을 하는 것으로 생각할 수 있다. Coveney and Humpries (1996)와 Coveney *et al.* (1998)은 인산염계 유기화합물의 PO_4^{3-} -작용기의 결정 구조에의 결합이 에트린자이트의 성장을 지연시킴으로써 시멘트의 경화를 지연시키는 효과가 있음을 보였다.

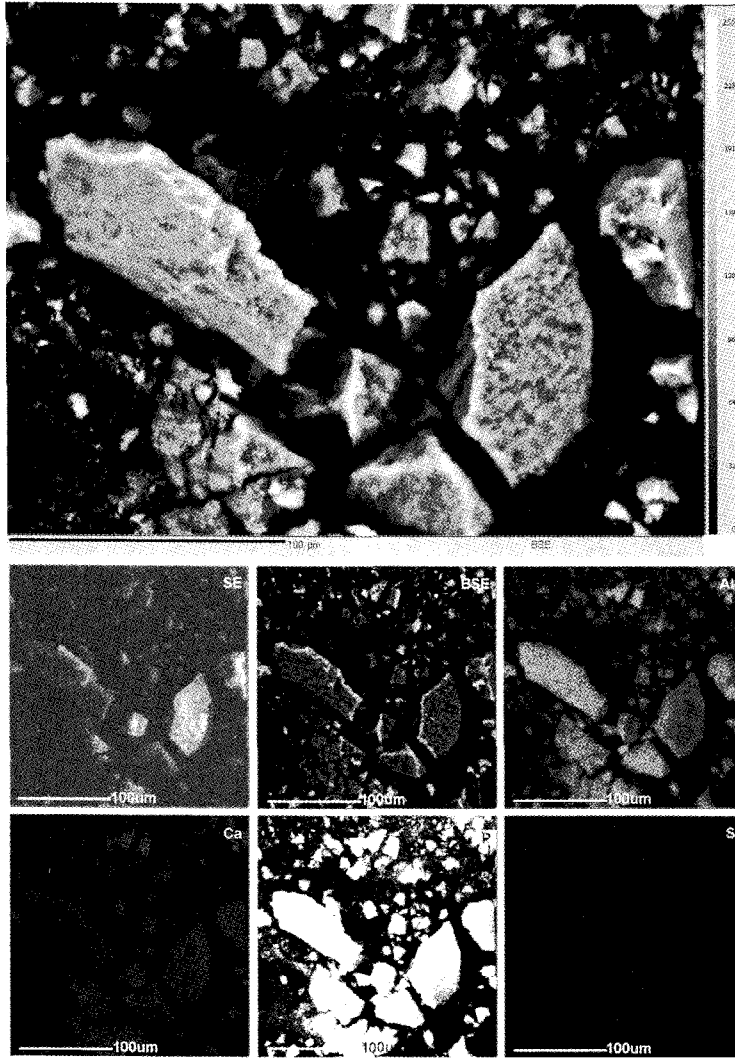


Fig. 6. BSE image and WDS element maps showing gel produced with the addition of 1.0 vol.% HEDP.

이상의 결과로 보아, 결정성장억제제들에 포함된 PO_4^{3-} 이온들이 SO_4^{2-} 이온들과 경쟁하여 SO_4^{2-} 이온의 결합을 방해한 결과, 에트린자이트를 형성을 억제하여 결정화되지 못하게 하거나, 세미설페이트 혹은 모노설페이트로 결정화되어 에트린자이트의 형성을 지연시키는 것으로 생각할 수 있다.

이상의 실험 결과를 종합해보면, 효과적인 결정 성장억제제는 결정질 광물을 생성하지 않고 그림 6과 같은 소량의 겔 상의 물질만 생성하였다. 유기인산염계의 HEDP는 0.1 vol.% 이상의 농도에서, 무기인산염계의 SHMP는 1.0 vol.%에서 이러한 현상을

나타내었으며, 폴리카복시산염계의 PBCT는 1.0 vol.% 농도에서도 에트린자이트의 형성을 억제하나, 적용한 모든 농도에서 다른 황산염 광물들(monosulfate 혹은 semisulfate)의 형성을 억제하지 못하는 결과를 나타내었다. 이상의 결과로, 에트린자이트의 결정성장억제에는 무기 인산염계보다 유기인산염계가 더욱 효과적이며, 카복시산염계는 효율적이지 못한 것으로 판단된다. 그러나 적용 농도에 따라, 모노설페이트 혹은 세미설페이트가 생성된다는 것은 이들 결정성장억제제들도 에트린자이트의 형성을 지연하는 효과가 있음을 잘 보여준다.

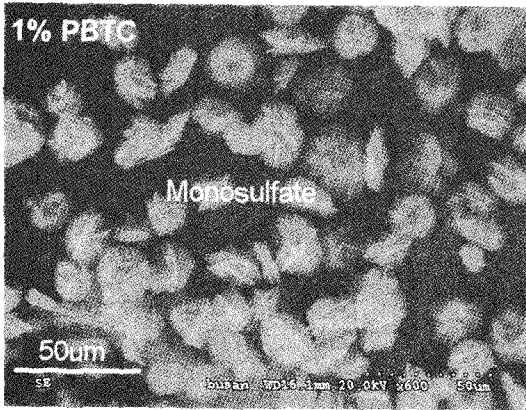


Fig. 7. Monosulfates formed with the addition of 1.0 vol.% PBTC.

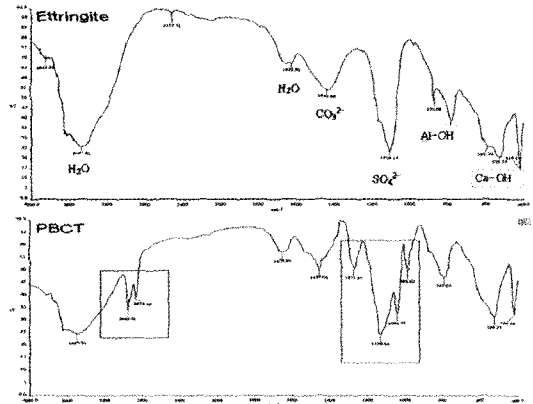


Fig. 8. FT-IR spectrums for synthesized pure ettringite (above) and reaction products formed with the addition of 0.1 vol.% PBTC.

이러한 결정성장억제의 효과에서 차이는 Coveney and Humpries (1996)와 Coveny *et al.* (1998)에 의해 제시된 바와 같이, 적용된 결정성장억제제의 분자구조에서 차이에 기인하는 것으로 생각되므로 앞으로 이에 대한 연구도 수행되어야 할 것이다.

광분산법에 의한 결정성장억제 특성 분석

그림 4A에 나타나듯이 결정성장억제제를 적용하지 않은 경우, 용액으로부터 에트린자이트가 빠르게 성장하고 있음을 잘 보여준다. 진술한 바와 같이, 에트린자이트의 결정 성장은 용액들의 반응 시작과 거의 동시에 일어나며(induction time < 2 min.), 약 30분까지 결정성장이 매우 빠르게 일어나고, 이후에는 결정성장 속도는 점차 느려지고 반응 시작 1시간 정도 지나면 변화가 거의 없는 상태로 반응에 의한 결정성장이 대부분 이루어지는 것으로 나타났다. 많은 경우 결정화된 에트린자이트가 시료용기 벽면에 부착되는 관계로 응집되어 가라앉은 현상(flocculation)은 잘 관찰 되지 않는다. 그림 4B는 0.1 vol.%의 HEDP를 적용하여 분석한 결과이다. 결정성장에 의한 투과도(transmission)의 변화가 아주 미약하게 나타나는 것으로 보아 결정질광물의 성장이 거의 일어나지 않는 것을 잘 보여준다. 용액의 하부와 상부에서 분산상 입자의 농도가 달라져 나타나는데, 이는 용액에서 비정질의 겔 상 물질이 형성되어 상부층으로 이동 부유하는 현상(creaming)이 일어나고, 하부에서는 결정성장이 이루어지지 않기 때문이다. 이러한 현상은 적용된 결정성장억제제의 특성에 따라 다양하게 나타나며 결정성

장억제 효과를 잘 반영해준다. 많은 양의 비정질 물질을 만들어내는 결정성장억제제는 용액의 creaming 영역이 넓고 현저하게 나타나며, HEDP와 같이 에트린자이트 결정성장억제의 효과가 좋은 것은 하부층의 투과도의 변화가 거의 일어나지 않는 특성을 보여 준다.

결 론

본 연구의 주목적은 국내에서 활용되고 있는 효과적인 결정성장억제제를 발굴하여, 이를 활용한 결정성장억제기술을 적용하여 콘크리트의 성능저하를 유발하는 팽창성의 유해 이차황산염 광물인 에트린자이트의 생성 및 열화기능을 억제함으로써 콘크리트 내구성 향상을 위한 새로운 기술개발을 위한 기초자료를 제공하는 것이다. 이를 위해, 국내에서 스케일링 방지제 혹은 청관제로 상업적으로 판매되고 있는 결정성장억제제들의 화학성분, 물리·화학적 특성, 적용성과 효율성을 고려하여 3종을 선택하여 에트린자이트의 생성 억제 효과를 평가하는 실험을 수행하여, 다음의 결론들을 도출하였다.

1) 다양한 조건의 용액합성법에 의해 에트린자이트 및 이차황산염광물의 결정성장 실험을 한 결과, 수산화칼슘 포화용액에 대한 황산알루미늄(aluminum sulfate)용액의 양적 균형이 이루어진 상태에서 순수한 에트린자이트가 생성되며, SO_4^{2-} 이온에 대해 Ca^{2+} 이온의 비율이 증가함에 따라 모노설페이트(monosulfate) 혹은 세미설페이트(semisulfate)가 생성된다.

2) 반응용기를 밀폐하지 않고 대기에 노출된 상태로 자연 건조할 경우, 탄산화진행과 함께 잉여 Al이온에 의한 Al(OH)₃ 생성으로 용액의 pH가 10.5 이하로 낮아짐에 따라 초기 결정화된 에트린자이트는 불안정해져 석고와 방해석으로 재결정되고, 석고결정에 에트린자이트의 섬유상 성장습성이 잘 보존되어 나타나기도 한다.

3) 용액합성에 의한 에트린자이트의 결정성장에는 용액 중 Ca²⁺이온 농도에 대하여 SO₄²⁻이온의 농도가 적절한 비율로 공급되고, 대기와 차단이 최소화된 상태에서 용액의 pH가 10.5 이상으로 유지되는 것이 중요한 것으로 나타났다.

4) 광분산법(light scattering method)으로 분석한 결과, 용액합성법에 의한 에트린자이트의 결정 생성은 용액들의 반응 시작과 거의 동시에 일어나며 (induction time < 2min.), 약 30분까지 결정성장이 매우 빠르게 일어나서 반응 시작 1시간정도이면 거의 모든 결정이 성장되는 것으로 나타났다.

5) 결정성장억제제들을 용액합성법에 적용하여 에트린자이트의 결정성장억제 효과에 대한 실험결과, 폴리카르복시산염(polycarboxylate)계의 PBCT와 무기인산염(inorganic phosphate)계의 SHMP는 실험조건에서 상대적으로 에트린자이트 결정성장억제 효과가 적은 것으로 나타났다. 반면에 유기인산염(organic phosphate)계의 HEDP는 0.1 vol.% 이상의 농도에서는 효과적으로 에트린자이트 및 기타 황산염광물들의 결정성장을 억제하여 비정질의 겔 상 물질을 생성하였다.

6) 광분산법은 용액합성에 의한 에트린자이트 결정성장 및 결정성장억제제에 의한 결정성장억제 특성을 잘 반영한다.

사 사

이 논문은 2007년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원(과제번호: KRF-2007-0461000)을 받아 수행된 연구이며, 논문에 대한 세심한 검토와 조언을 주신 심사위원님들께 감사의 말씀을 드립니다.

참고문헌

이효민, 황진연 (2003) 에트린자이트/사우마사이트의 형성 및 안정도와 콘크리트 성능저하에 미치는 영향, 한국광물학회지, 16, 75-90.
이효민, 황진연, 진치섭 (2003) 해안지역 콘크리트의 성

능저하 현상과 이에 수반되는 이차광물의 형성 특징, 자원환경지질, 33, 365-374.
조준현 (2003) 건축재료학. 기문당, 558p.
Alvarez-Ayuso, E. and Nugteren, H.W. (2005) Synthesis of ettringite: a way to deal with the acid wastewater of aluminium anodizing industry. Water research, 39, 65-72.
Coveney, P.V. and Humphries, W. (1996) Molecular modelling of the mechanism of action of phosphonate retarders on hydrating cements. Journal of Chemistry Society Faraday Transactions, 92, 831-841.
Coveney, P.V., Davey, R.J., Griffin, J.L.W., and Whiting, A. (1998) Molecular design and testing of organophosphonates for inhibition of crystallization of ettringite and cement hydration. Chemical communication, 1467-1468.
Day, R.L. (1992) The effect of secondary ettringite formation on durability of concrete: A literature analysis. PCA Research and Development Bulletin RD108, 115p.
Diamond, S. (1996) Delayed ettringite formation - processes and problems. Cement and Concrete Composites, 18, 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.
Gougar, M.L.D., Scheetz, B.E., and Roy, D.M. (1996) Ettringite and C-S-H portlandite cement phases for waste ion immobilization: a review. Waste manage. 16, 295-303.
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. Portland Cement Association, Skokie, Illinois, 13ed., 205p.
Lee, H. and Cody, R.D. (2002) Secondary Mineral Formation and Expansion Mechanisms Involved in Concrete Pavement Deterioration. The Journal of Engineering Geology, 12, 95-110.
Lee, H., Cody, R.D., Cody, A.M., and Spry P.G. (2005) The formation of ettringite in Iowa highway concrete deterioration. Cement and Concrete Research, 35, 332-343.
Metha, P.K. (1969) Morphology of calcium sulphoaluminate hydrate. Journal of the American Ceramic Society, 52, 521-522.

- Metha, P.K. (1976) Scanning electron micrographic studies of ettringite formation. *Cement and Concrete Research*, 6, 169-182.
- Metha, P.K. (1983) Mechanism of sulfate attack on Portland cement concrete - another look. *Cement and Concrete Research*, 13, 401-406.
- Pajares, I, Martinez-Ramirez, S., and Blanco-Varela, M.T. (2003) Evolution of ettringite in presence of carbonate, and silicate ions. *Cement and Concrete Research*, 25, 861-865.
- Perkins, R.B. and Palmer, C.D. (1999) Solubility of ettringite ($\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 63, 1969-1980.
- Mindess, S., Young, J.F., and Darwin, D. (2003) *Concrete*, 2nd Ed. Prentice Hall, Upper Saddle River, 644p.
- Taylor, H.F.W. (1990) *Cement Chemistry*. London, Academic Press Ltd, 475p.
- Wolter, S. (1996) *Ettringite. Cancer of Concrete*. New York, Burgess Publishing Co., 172 p.
- Zhang, Q. and Saito, F. (2000) Sonochemical synthesis of ettringite from a powder mixture suspended in water. *Powder Technology*, 107, 43-47.
- Zhang, M. and Readon, E.J. (2003) Removal of B, Cr, Mo and Se from wastewater by incorporation into hydrocalumite and ettringite. *Environ. Sci. and Technol.*, 37, 2947-2952.
-
- 접수일(2010년 3월 2일), 수정일(1차 : 2010년 3월 19일), 게재확정일(2010년 3월 22일)