

시멘트 · 콘크리트의 天壽

Life Span of Cement Concrete

최 상 흘
Choi, Sang Heul

(요약)

1. 머리말

半永久的인 것으로 알고 또 그렇게 믿어왔던 시멘트 · 콘크리트(이하 콘크리트)가 최근 들어 初期劣化의 조짐들이 나타나는 것들이 보이고 있다. 옛날 構築한 콘크리트 構造物들은 아직 견재하고 있는 것이 많은데 이런 劣化조짐은 고도 성장기에 들어서 건설한 건조물에서 나타나는 것은 巋變이 아닐 수 없다. 옛날에 비하여 시멘트의 품질도 좋아졌고 高機能化되고 있는데, 또 콘크리트 구조물의 設計 施工技術도 향상되고 있는 지금 왜 이런 현상이 나타나고 있을까? 콘크리트의 天壽는?

콘크리트 구조물의 수명은 외력에 의한 피로, 기상조건이나 大氣환경에 의한 中性化, 鹽害, 알칼리 骨材作用, 凍結 · 融解작용등의 요인으로 그 내구성이 저해 받는다. 여기서는 이런 문제에 대하여 시멘트 화학적으로 접근해 보고자 한다.

2. 시멘트 · 콘크리트는 살아있다.

시멘트는 石灰石, 粘土등 천연광물들을 고온에서 구워서 만든 클링커에 石膏를 첨가하여 분쇄해 만든 無機物質의 가루로, 이 가루를 물과 반죽하면 化學反應을 일으켜 水和 硬化하는 재료이다. 시멘트를 구성하고 있는 化合物로는 C_3S , $\beta-C_2S$, C_3A , C_4AF 등으로 이들 水硬性 化合物의 특성 및 水和性 狀은 표 1 과 같다.

(표1) 포틀랜드 시멘트 클링커를 구성하는 주요 化合物의 성질

化合物과 조성식			반응속도	수화열	강도발현
Tricalcium silicate	C_3S	alite	빠르다(hr)	~500j/g	높다
Dicalcium silicate	$\beta-C_2S$	belite	늦다(day)	~250j/g	초기낮고 장기높다
Tricalcium aluminate	C_3A	aluminate상	순간적(sec)	~850j/g	낮다
Tetra calcium aluminoferrite	C_4AF	territe상	빠르다(min)	~420j/g	낮다

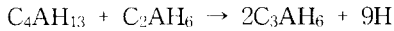
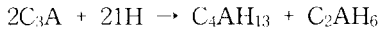
이들 구성 化合物들의 組合比率을 달리하면 특성을 달리하는 시멘트를 설계할 수 있다.(표2) 또 다른 수경성 化合物 예를 들면 C_4A_3S , $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 등을 합성하여 배합하면 膨脹, 超速硬性을 갖는 시멘트를 제조할 수도 있다.

* 정희원, 한양대학교 명예교수

(표2) 포틀랜드 시멘트의 평균적 화학조성

	C ₃ S	β C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
보통포틀랜드시멘트	50	25	12	8
중용열포틀랜드시멘트	45	30	7	12
조강포틀랜드시멘트	60	15	10	8
초조강포틀랜드시멘트	70	6	8	8
저열포틀랜드시멘트	25	50	5	12
내황산염포틀랜드시멘트	40	40	4	10

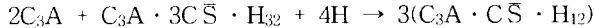
이들 수경성 화합물들은 물과 만나면 水和反應을 일으켜 水和物을 생성한다. 시멘트 입자의 수화는 입자표면에서부터 진행하여 완전히 수화를 하는데는 오랜 시간이 걸린다. 수화반응 속도는 구성 화합물들의 종류, 입자크기, 온도, 습도, 첨가물등에 의하여도 영향을 받는다.



석고 존재 시 충분한 양의 석고가 있으면

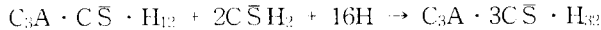


석고의 양이 적으면



즉 $C_3A + C\bar{S}H_2 + 10H \rightarrow C_3A \cdot C\bar{S} \cdot H_{12} \quad \Delta H = -362 \text{ kJ/mol}$

새로 석고와 공존하면



시멘트에 모래, 자갈 과 물을 가하고 굳힌 것이 콘크리트이다. 시멘트가 물을 먹으면 반응하고, 콘크리트가 굳어져 돌처럼 단단해져 인공 돌이 되는 것을 보면, 또 이때 잘 가꾸지(養生) 않으면 제구실을 못하는 것을 보면 진정 시멘트·콘크리트는 생이 있다고 할 수 있다.

막 태어난 콘크리트가 우량아(콘크리트)로 자라는 데는 아직 굳지 않았을 때의 환경이 중요하다. 시멘트는 물과 반응하여 凝結·硬化하며 강도를 발현하게 되는데, 보통시멘트의 경우 硬化体の 강도는 그가 가질수 있는 강도에 대하여 3일에 약 25%, 7일에 45%, 28일에 약 80%, 90일에 약 90%, 1년에 약 95%를 발휘하면서 그 후에도 계속 증진한다. 이 과정에서 아직 굳지 않는 콘크리트는 급격한 온도 변화, 과도한 하중이나 외력의 영향을 받지 않아야 한다. 수화 할 때의 물의 양은 適正量을 지켜야 하며 적당한 습도도 유지되어야 한다. 태어날 때는 물을 적게(適正量에 가깝게) 먹고, 자랄 때는 그가 살아가는데 충분한 수분이 유지되어야 콘크리트는 잘 자란다.

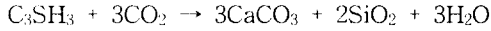
이렇듯 시멘트·콘크리트는 살아있어 탄생에서부터 자라서 기능을 발휘하고 수명을 다할 때까지 정성껏 가꾸고 돌보아 주어야 우량콘크리트로 그 天壽를 다할 수 있다.

3. 콘크리트가 걸릴 수 있는 病

3. 1. 中性化

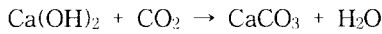
시멘트를 大氣中에 방치하면 공기중의 炭酸가스나 水分과 만나 반응하여 風化하며 硬化한 콘크리트도 大氣中에서 서서히 그 표면에서부터 炭酸化한다.

시멘트는 물과 반응하면 水酸化칼슘을 생성하는데 콘크리트 중에서 이 수산화칼슘은 結晶상태 또는 포화 水溶液상태로 존재하며 강한 알칼리성을 나타낸다. 이 수산화 칼슘이 공기중의 탄산가스와 반응하면 탄산칼슘으로 되며 콘크리트 구조물은 표면으로부터 서서히 炭酸化 되어 알칼리성을 잃고 中性化 된다. 熱力學的 觀點에서 볼 때 기본적으로 모든 水和物은 탄산화 할 수 있다.



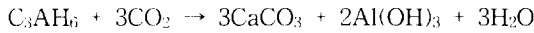
$$\Delta G_{298} = -74.7 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{268} = -78.6 \text{ kJ/mol}$$



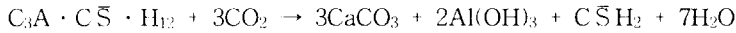
$$\Delta G_{298} = -74.7 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{268} = -78.8 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G_{298} = -69.6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{268} = -73.8 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G_{298} = -63.4 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{268} = -66.4 \text{ kJ/mol}$$

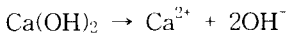


$$\Delta G_{298} = -48.4 \text{ kJ/mol}$$

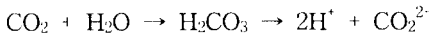
$$\Delta G_{268} = -47.1 \text{ kJ/mol}$$

탄산화의 진행을 다음 단계를 거친다.

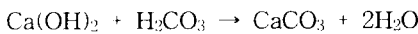
- 1) 콘크리트 중의 모세관空隙을 통한 CO₂의 확산, 동시에 Ca(OH)₂가 공기중의 내벽 수막에 용출



- 2) 알칼리성 空隙水에서 CO₂의 반응 (또는 용해)

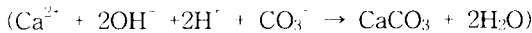


- 3) H₂CO₃에 의한 Ca(OH)₂의 中性化



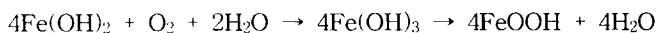
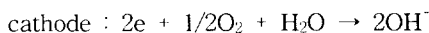
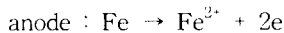
$$pH \approx 12.6$$

$$pH < 9$$



콘크리트의 탄산화는 CO₂ 농도, 대기 중 오염물질, 온도, 습도, 물·시멘트비, 시멘트의 종류, 콘크리트의 양상조건, 골재 및 혼화재 등에 따라 영향을 받는다.

철근콘크리트에서 알칼리성 분위기에 있는 철근은 얇은 산화피막(부동태)이 생겨 녹슬지 않고 안전한 상태에 있었으나 콘크리트가 중성화되면서 철근 있는데 까지 중성화되면 철근은 녹슬기 시작하며, 철근의 부식은 체적팽창(팽창비율은 약 3)을 일으키고 콘크리트의 균열이나 박리현상을 일으켜 콘크리트는 劣化한다.



3. 2. 鹽害

콘크리트 구조물에 들어 있는 철근은 鹽化物이온의 영향으로 녹슬고 콘크리트는 균열이나 박리현상이 일어난다.

콘크리트를 구성하는 원재료에는 鹽化物성분은 없다. 그러면 鹽化物은 어디서 오는가? 그 하나로 시멘트의 응결 경화 촉진이나 또는 저온에서 콘크리트 시공시 사용되는 혼화제에서 오는 것을 들 수 있다. 또 바다모래를 그대로 사용할 때나 바닷가 콘크리트 구조물의 경우 바다물이나 소금기 있는 바다 바람이 콘크리트 표면에 닿아 오는 것도 있다. 겨울철 도로의 용빙제에서 오는 것도 있다.

鹽化物이 콘크리트의 표면에서 내부로 이동하는 경우, 그 이동프로세스는 擴散이다. 확산에 영향을 미치는 인자로는 시멘트의 종류, 단위 시멘트량, 물·시멘트비, 콘크리트의 배합상태, 공극상태, 온도, 수화정도(시간), pH 등이 있다.

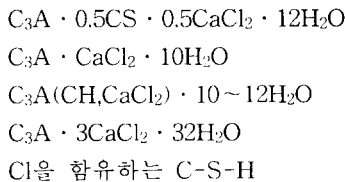
鹽化物의 擴散係數는 대략 다음과 같다.

$$D_{Cl} = 5 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s} \quad (\text{포틀랜드시멘트})$$

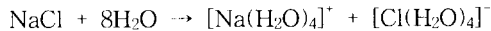
$$5 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s} \quad (\text{플라이애쉬시멘트})$$

$$1 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s} \quad (\text{고로시멘트})$$

콘크리트 중에서 鹽化物은 시멘트 페이스트 중의 水和物相으로 또는 空隙溶液에 용해되어 있는 遊離 鹽化物의 형태로 존재한다.



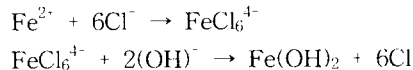
한편 遊離염화물 이온은



C_3A 와 C_4AF 는 염화물을 함유하는 용액 중에서 Friedel氏鹽($C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$)을 형성하며 보다 농도가 높을 때는 ettringite 類似 $C_3A \cdot 3CaCl_2 \cdot H_2O$ 가 생기기도 한다.

포틀랜드 시멘트의 수화시 C_3A 는 먼저 석고와 반응하여 ettringite를 생성한다. 염화물과의 반응에서 Friedel氏鹽의 생성을 석고가 소비된 다음 비로서 일어난다. 생성된 염화물을 함유한 水和物의 종류는 鹽化物에 대한 黃酸鹽의 비에 의존한다. 이때 ettringite 와 결합하고 있는 黃酸鹽량은 고려하여야 한다. 한편, CO_2 의 공급(炭酸化)은 Friedel氏鹽을 $Al(OH)_3$, $CaCO_3$ 및 鹽化物로 분해한다. Trichloride水和物은 유리상태의 鹽化物에서도 물에 작용으로 분해한다.

콘크리트 속의 Cl^- 이온은 철근의 보호피막을 국부적으로 파괴하여 cathod와 anodedmf 형성하고 철근을 녹슬게 하며 이때의 체적팽창은 콘크리트의 균열이나 박리를 일으키게 한다.



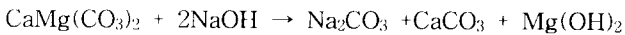
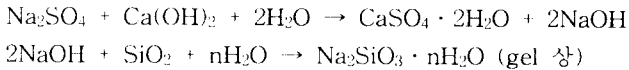
바다모래를 사용한 경우에는 콘크리트 표면근처의 철 뿐만 아니라 내부의 철근도 부식 할 수 있다. 이때의 철의 부식생성물은 Fe_3O_4 가 주를 이루고 있는데 (팽창비율은 약 2) 이 경우 부식이 진행되어도 표면에서의 식별이 어려워 외관만으로는 내부부식을 감지할 수도 없을 수 있다.

또 바다모래 사용의 경우 염분은 콘크리트 내부에 균일하게 분포되어 있어야 하나 염분이 내부에 더 많이 있는 경우도 있다. Friedel氏鹽으로 고정되어 있던 염분이 어떤 작용(예를 들면 炭酸化)으로 분해하면 염화물이온이 다시 생성되고 이 결과 염화물 이온 농도가 커지며 擴散에 의하여 염화물이온

이 내부로 이동 농축된다. 따라서 평균 염화물 이온농도는 허용값 이하이나 내부에서 농축되어 철근을 부식 시킬 수 있다.

3. 3. 알칼리 骨材反應

알칼리 골재 반응은 시멘트 중의 알칼리와 골재 중의 어떤 성분이 반응하여 시멘트 경화체를 팽창시켜 콘크리트에 균열이나 pop out를 일으키는 현상으로 골재 중의 silica 분이 알칼리와 반응하는 경우(alkali-silica 반응)와 炭酸鹽과 알칼리가 반응하는 경우(alkali-carbonate 반응)가 있는데 전자의 경우가 많다.



<알칼리 실리카 반응>

골재 중의 실리카분은 강 알칼리 용액중에 용해한다. 용출속도는 실리카의 結晶상태와 용액의 pH 온도 등에 따르는데 pH 10~14에서 結晶質의 경우 100ppm 정도이나 非晶質의 경우 1000 ppm 정도이다. 시멘트중에 함유된 알칼리는 대략 다음과 같으며 알칼리의 결합형태로는 黃酸鹽으로 K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 등이다. 알칼리의 함유량은 Na_2O 환산값($N = \text{Na}_2\text{O} + 0.658\text{K}_2\text{O}$)으로 표시된다.

	alite	belite	aluminate	ferrite
Na_2O	0.1~0.3	0~0.1	0.2~4.0	0~0.9
K_2O	0.1~0.3	0.6~1.3	0.3~0.8	0~0.3

알칼리 실리카 반응은 알칼리에 대하여 예민한 골재와 알칼리를 함유하는 시멘트로 만들어진 콘크리트에서 일어난다. 콘크리트의 간극 액상에 존재하는 알칼리와 골재중의 반응성 실리카와의 반응은 silanol기(-Si-OH)와 수산화알칼리와의 반응에 의한 siloxan기(-Si-O-Si-)의 생성과 절단과정을 거치면서 진행된다. 오랜 경험이나 실험결과에서 $N \leq 0.6\%$ 에서는 발생하지 않았다. 또 예민성 골재로서 대표적인 것은 opal이다.

알칼리에 예민한 골재성분과 알칼리와의 반응은 알칼리가 水酸化物로 존재할 때 가능하다. 포졸란의 첨가는 공극용액의 OH⁻ 이온농도를 저하시키며 반응을 저지시킬 수 있다. 한편 NaCl은 알칼리 실리카 반응을 조장시킨다. NaCl은 콘크리트 중에서 염화물 이온으로 되고 이중 상당량이 C₃A와 반응하여 Friedel氏鹽을 만드는데 이 반응으로 염화물 이온은 감소하고 나머지 Na⁺이온이 Ca(OH)₂의 OH⁻ 이온과 반응하여 일칼리성을 높인다.

알칼리 골재반응에 영향을 미치는 인자로는 반응성 압석과 반응물질의 종류와 그 양, 시멘트 중의 알칼리량, 콘크리트의 배합, 염화물의 종류, 물의 공급과 환경 등이다. 알칼리 실리카반응에는 pessimum 양이 있다.

4. 次世代를 위하여

콘크리트 하면 차고 딱딱하고 무겁다는 느낌부터 받기 쉽다. 이는 콘크리트의 재료인 시멘트가 돌을 부수어 가루로 만들고 이것을 구워서 다시 가루로 만든 것이며 骨材 역시 돌로, 콘크리트는 이들 재료를 물로 반죽하여 굳혀서 다시 거대한 인공 돌을 만든 것이기 때문이리라. 이렇게 만든 人工石인 이 콘크리트는 한번 만들면 고치기 힘들며 또 파괴되면 다시 쓸 수 없는 불꼴 사나운 괴물로 남게 된다. 그러나 공기처럼 우리와 가까운 이 거대한 인공돌은 살아있어 그 생리를 잘 알고 쓰면 만능선수로 딱딱하고 찬 인상도 얼마든지 바꿀 수 있다. 우리들 주위의 콘크리트 구조물을 보면 그 형태 표현이 자유로운 것에 놀란다.

“더 빨리, 더 높이, 더 멀리”의 스로건을 내건 올림픽이 인간의 이를 수 있는 극한에 대한 도전이라면, 우리 시멘트·콘크리트인은 “보다 강하고, 보다 내구성을 가지며, 보다 환경과 조화를 갖는” 콘크리트를 만들기 위하여 정성을 다하여 낱고 길러 (設計, 施工, 養生, 管理) 건강한 체력(強度 등 物性)을 갖게 하고 그가 갖는 眞價(性能)을 발휘하며 天壽를 다 하게 하고 超機能을 갖는 시멘트·콘크리트도 개발하므로써, 地上에서는 물론 地下空間, 海上空間 나아가 宇宙空間에 까지 도전하여 인류의 生活環境을 보다 넉넉하고 편하고 윤택하게 하며 값진 유산으로 우리 후손에게 물려주어야 하겠다.