

# 시멘트 콘크리트의 化學 抵抗性

崔 相 紇

〈漢陽大學校 教授·工博〉

## 1. 서 론

시멘트 콘크리트는 뛰어난 耐久性 建設材料로서 타의 추종을 불허하고 있으나 그 환경에 따라서는 化學的 浸蝕 등에 의한 劣化 현상이 수반되어 그 기능을 상실할 수도 있다. 콘크리트 구조물의 化學적 침식에 의한 열화는 일반 사람들에게는 비교적 눈에 띄지 않는 化學工場, 食品工場 등 산업용 구조물, 排水 시설, 下水路 또는 温泉 지역, 바닷가의 구조물 등에서 일어나는 것으로 여겨왔으나 최근에는 大氣汚染과 함께 酸性비 및 酸性안개 등도 심화되어 앞으로 일반 구조물에서도 문제시될 날이 안온다고 할 수 만은 없을 것 같다.

시멘트 콘크리트는 각종 化學 약품, 공장 폐수, 침식성 가스, 바닷물 또는 온천 등의 여러 침식성 물질에 의하여 침식을 받는다.<sup>1-4)</sup> 이들 침식 작용은 사용하는 시멘트의 종류에 따라 다소 차이가 있기는 하나 침식물에 의한 직접 부식 또는 용출에 의한 것과 침식물과 시멘트 성분과의 반응에 의한 반응 생성물의 용출 또는 팽창 균열 등에 의한 열화 현상 등이 있다.

콘크리트에 의한 耐久性에 미치는 化學作用 중 鹽害<sup>5)</sup> 및 알칼리 骨材反應<sup>6)</sup>은 이전에 다루었으므로 여기서는 주로 耐化學藥品性에 대하여 概說코자 한다.

## 2. 酸類에 의한 浸蝕

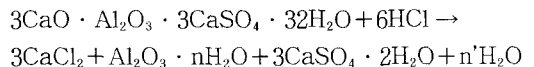
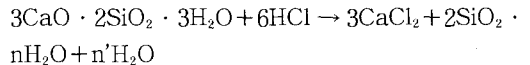
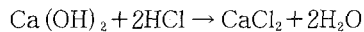
### 1) 無機酸

시멘트는  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 칼슘鹽과 알칼리 化合物로 이루어져 있으며 그 水和 生成物도 알칼리성의 水酸化 칼슘 등이 존재하므로 酸과 만나면 침식을 받는다.

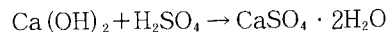
시멘트 水和物 중 가장 산과 반응하기 쉬운 것은  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 이며 다음으로 칼슘알루미늄네이트 수화물과 칼슘실리케이트 수화물로 酸과 반응하여 분해된다.

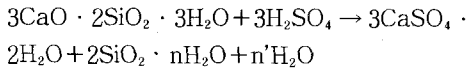
특히 鹽酸, 窒酸, 黃酸 등의 침식 작용은 극심하며 水溶性의  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 難溶性의  $\text{CaSO}_4$  등을 生成한다.

염산이나 질산의 칼슘염은 물에 대한 溶解度가 크므로 이들 산은 콘크리트를 침식하는데 그 작용은 농도가 높고 온도가 높을수록 촉진된다. 즉 염산의 경우

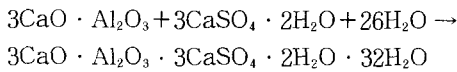


이 때 생성하는  $\text{CaCl}_2$ 는 물에 잘 녹으므로 쉽게 용출되며  $\text{SiO}_2$ 나  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 도 gel 상으로 되어 용액 중에 침출한다. 이에 대하여 황산은  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 작용하여 석고를 생성한다.

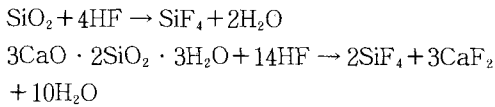




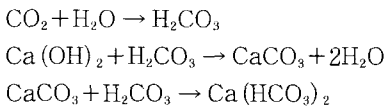
이 때 생성하는  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 는 물에 대한 용해도가 비교적 적어 황산의 농도가 희박할 경우 초기에는 수화 생성물의 용출을 억제하거나 산이 콘크리트로 침투하는 것을 막는 듯하나 생성된  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 시멘트 중의  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 나 그 수화물과 반응하여 ettringite를 생성하면서 이 때의 팽창에 의하여 콘크리트에 균열을 줄 수 있다.



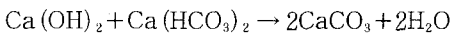
플루오르화 수소산(HF)은 콘크리트 중의 칼슘실리케이트 水和物 또는 骨材를 직접 분해시킨다.



磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )은 불용성의  $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ 를 생성하므로 영향은 적다. 炭酸( $\text{H}_2\text{CO}_3$ )은 콘크리트 중의 칼슘이나 마그네슘과 작용하여 불용성의  $\text{CaCO}_3$ 를 생성하나 탄산 농도가 높으면 수용성의 산성염인  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 로 되어 콘크리트를 침식한다.



중탄산칼슘은 또한 다음과 같은 반응도 일으키며 반응은 순환되기도 한다.



탄산에 의한 침식은 수질에 따라 다르며 순수나 경도가 낮은 물에서 침식이 크다.

## 2) 有機酸

有機酸은 無機酸에 비하여 그 작용은 미약하나 콘크리트의  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 작용하여 생성하는 鹽類가 수용성인가 난용성인가에 따라 또 유기산의 농도에 따라 그 침식정도가 다르다.

아세트산, 젖산, 포름산 등의 칼슘염은 수용성으로 침식작용을 한다. 옥살산은 불용성의 염을 생성

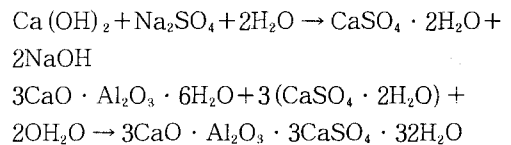
하여 콘크리트 표면에 보호층을 만드므로 침식은 적다. 오레인산, 스테아린산, 팔미틴산 등 고급 지방산이나 페놀 등도 가용성의 염을 만들어 콘크리트를 침식한다. 후민산은 아세트산보다는 약하나 탄산보다는 세며 칼슘염은 난용성이므로 콘크리트에 대해서는 거의 영향을 미치지 않는다.

## 3. 鹽類에 의한 침식

### 1) 黃酸鹽

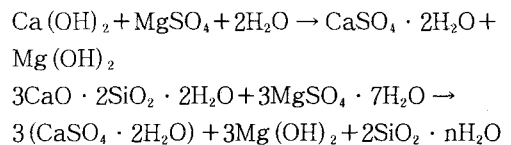
황산염은 화학공업에서 많이 쓰이고 있으며 공장 廢水 및 하수에 함유되는 경우가 있으며 어떤 지역에서는 토양 중에도 함유되어 있고 火山 지대의 지하수나 온천수 또는 바닷물에도 함유되어 있다. 황산염에 의한 콘크리트의 열화기구는 산에 의한 것과는 다르다. 또 황산염의 종류나 可溶性에 따라 달라진다.

황산나트륨( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )을 예로 들면 시멘트 경화체 중의  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 반응하여  $\text{CaSO}_4$ 를 생성하고 생성된  $\text{CaSO}_4$ 는 경화체 중의 칼슘알루미네이트나 그 수화물과 반응하여 ettringite를 생성하며 이 생성에 따른 팽창에 의하여 경화체를 균열, 열화시킨다.



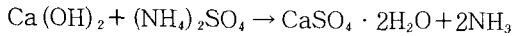
또는 황산나트륨이 직접 칼슘알루미네이트와 반응할 수도 있다.

황산마그네슘( $\text{MgSO}_4$ )은 황산나트륨에 비하여 더 세게 작용한다. 또  $\text{MgSO}_4$  용액의 작용은 시멘트 중의  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 의 함량에 따라서도 다른데  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 가 적을 경우  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 뿐 아니라 칼슘실리케이트 수화물과도 반응한다.



황산암모늄도 황산나트륨에 비하여 더 침식성이다. 황산암모늄은 약산과 강 알칼리의 염으로 시멘트 경

화체 중의  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  용출이 쉬우며 따라서 콘크리트 중에 황산염의 침투가 더 쉬워진다.

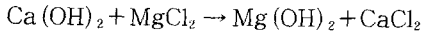


황산염에 침식된 콘크리트의 표면은 백색으로 되고 침식이 오래 되면 열화하여 최후에는 붕괴한다.

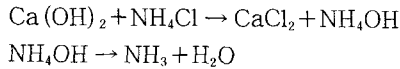
## 2) 鹽化物

염화물은 황산염에 비하면 침식은 적으나 어떤 것은 콘크리트를 상당히 침식한다. 칼슘, 나트륨, 칼륨 등의 염화물은 콘크리트의 건조 습윤의 반복시 표면을 약간 침식한다. 염화물은 직접·간접적으로 콘크리트의 파괴작용을 일으킨다.

염화마그네슘은  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 반응하면 용출되어 강도를 저하시킨다.



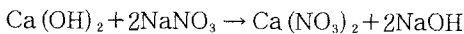
염화암모늄은 수산화암모늄을 생성하여 경화체의 열화작용이 더 커진다.



염화물에 의한 침식작용은 염소 이온이 철근 콘크리트에 침투하여 철근과 반응하면 철근의 부식도 일으키므로 콘크리트 자체의 열화 외에도 철근 부식에 의한 열화도 일어날 수 있다.

## 3) 窒酸鹽, 炭酸鹽, 磷酸鹽 등

질산나트륨, 질산칼륨 등 질산염은 시멘트 경화체 중의  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 반응하면 수용성 질산칼슘, 수산화나트륨 등을 생성하여 용출된다.



탄산염은 보통 물에 난용성으로 콘크리트에는 해가 없으나 농도가 높은 칼슘이나 나트륨의 탄산염 용액은 알루미늄과 반응하여 알루미늄산나트륨을 생성하여 콘크리트를 침식한다. 암모늄의 탄산염은 불용성이나 중탄산염은 가용성의 重炭酸나트륨을 생성한다.

인산염은 거의 무해하나 過磷酸鹽은 황산을 혼입하고 있는 경우가 많아 해로울 수 있다.

## 4. 油類에 의한 침식

일반적으로 산성물질을 함유하지 않은 鑛油는 콘크리트에 해가 없으나 植物性이나 動物性 油類는 콘크리트를 침식한다.

동·식물성 기름은 올레인 산, 스테아린 산, 팔미틴 산 등 고급 脂肪酸類의 glyceride로 遊離 脂肪酸을 갖고 있으며 콘크리트 중의  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 반응하여 지방산 칼슘을 生成하여 콘크리트를 열화시킨다.

또 동·식물성 기름에 함유되어 있는 유리산은 산으로 작용하여  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 나 칼슘실리케이트 수화물을 분해하여 가용성의 염을 생성한다.

정제하지 않은 바다표범 기름, 고래기름, 간유 등도 침식성 물질을 많이 함유하고 있어서 콘크리트에 대한 침식성이 심하다. 정제된 석유류는 콘크리트를 침식하지 않으나 原油 중에는 遊離酸이 많이 함유되어 있어서 콘크리트를 열화시킨다.

동·식물성 기름에 의한 콘크리트의 침식은 지방산의 구성 비율, 그 기름의 콘크리트에서의 침투 속도 등에 따라 다르다. 일반적으로 固體성의 기름이나 粘性이 클 경우 콘크리트에 침투하기 어려우므로 침식은 심하지 않으나 점성이 낮거나 콘크리트에 침투하기 쉬운 기름일 경우 콘크리트를 침식시킨다.

동·식물 기름에 의한 침식은 콘크리트에 그 징후가 명확히 나타나거나 침식 부위가 뚜렷하게 나타나지 않으므로 주의를 요한다.

## 5. 가스에 의한 침식

콘크리트를 침식하는 가스로는 황화수소( $\text{H}_2\text{S}$ ), 아황산가스( $\text{SO}_2$ ), 플루오르화수소(HF), 염화수소(HCl), 일산화질소(NO) 등이 있다. 이들 가스는 화학 공장, 제철 공장 등 공장에서 발생하는 경우 외에도 황화수소는 온천수나 하수에도 함유되어 있고 아황산가스나 산화질소 등은 배기가스에도 함유되어 있어 대기 중에 방출되고 있다.

황화수소는 박테리아의 작용이나 햇빛에 의하여 산화되어 황산으로 된다. 또 황화수소는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 반응하여 수용성의 염을 만들어 용출시킨다. 아황산가스는 물에 녹아 아황산으로 되고 또 일부 황

表-1) The Resistance of Portland Cement Concrete to Attack by Various Compounds 7)

Little or no action	Attack under certain conditions	Mild attack	Attack of medium severity	Very heavy attack	
<p>Oxalic acid Calcium nitrate Potassium permanganate All silicates Paraffin Pitch Coal Tar Benzol Carbozol Anthracene Cumol Alizarin Toluol All petroleum or mineral oils Rosin oil Turpentine Menhaden oil Neats foot oil Bone oil Poppy seed oil Alcohol Bleaching powder Brine Borax Boric acid Fruit juices Wines (concrete may affect taste) Tanning liquors (unless acidic) Sugar cane and beet (solid) Honey Wood pulp Sauerkraut Molasses Sodium acetate Alkali hydroxide solutions, under 10 per cent. Alkali and calcium nitrate solutions under 10 per cent. Fresh beer</p>	<p>The following will cause attack of medium severity if in strong solution. Potassium carbonate Ammonium carbonate Sodium carbonate Sal. soda The following will cause slight surface disintegration if they alternately wet and dry the concrete Potassium chloride Strontium chloride Sodium chloride Calcium chloride The following will cause fairly heavy attack if exposed to the air Cotton seed oil Olive oil Rape seed oil Castor oil Mustard oil Coconut oil Palm oil Solutions of bleaching powder Sour silage formed in absence of air attacks concrete slowly Sweet silage has some but less effect Sugar solution and light refined molasses, especially if hot, dark molasses are less aggressive Sodium bicarbonate must be in strong solution for attack Milk or buttermilk will attack concrete if sour, owing to presence of lactic acid Urine has no action when fresh but some action when old Glycerine has little effect on mature concrete if in solution with water in concentrations under about 4 per cent. Cinders and coal action usually only slight provided there is no abrasion</p>	<p>Natural acid waters Olive oil Fish oils Stale beer Suphite liquor Silage Creosote Calcium acetate Ammonium bicarbonate Aluminium chloride Aluminium nitrate Detergents Inks containing free acids Sodium borate (borax)</p>	<p>Vinegar Acetic acid Humic acid Carbonic acid Carbolic acid Phosphoric acid Lactic acid Tannic acid Batyric acid Gallic acid Formic acid Tartaric acid Oleic acid Stearic acid Palmitic acid Magnesium chloride Mercuric chloride Ferrous chloride Zinc chloride Copper chloride Ammonium chloride Calcium chloride Calcium chloride Potassium nitrate Sodium nitrate Ammonium nitrate Saltpetre Cresol Phenol Xylol Carbolenium</p>	<p>Lysoal Jeyes fluid China wood oil Soya bean oil Almond oil Tung oil Peanut oil Walnut oil Linseed oil Tallow Lard Goose fat Beef marrow Salammoniac Ammonium hydroxide Ammonium acetate Soda water Corn syrup Whey Nitre Glucose Alum Cocoa butter Cocoa beans Coffee beans Calcium bisulphite Phthallates Sodium sulphide Sodium sulphite Sodium bisulphite Sodium thiosulphate</p>	<p>Nitric acid {Muriatic acid or Hydrochloric acid Hydrofluoric acid Sulphuric acid Sulphurous acid Potassium hydroxide } Over 10 per cent. Ammonium hydroxide } concentration Sodium hydroxide Ammonium nitrate Ammonium sulphate Cobalt sulphate Copper sulphate Calcium sulphate Ferrous sulphate Aluminium sulphate Potassium sulphate Sodium sulphate Nickel sulphate Zinc sulphate Magnesium sulphate Manganese sulphate Seal oil Shark liver oil Whale oil Cod liver oil Sheeps foot oil Horses foot oil Cider Formaldehyde solution Lye</p>

산으로 된다. 염화수소, 질소산화물, 플루오르화수소 등도 물에 녹아 산을 생성하여 콘크리트를 침식한다.

## 6. 화학적 침식에 대한 대책

시멘트 콘크리트에 대한 化學浸蝕作用은 콘크리트에 침입한 화학 성분에서 ① 시멘트 경화체에서  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 용출 ② 可溶性 물질을 생성시켜 용출 ③  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  즉 ettringite (cement bacillus 라고 불리기도 했다) 생성에 의한 팽창 열화 등으로 크게 나눌 수 있다.

그러나 그 침식의 정도는 사용하는 시멘트의 종류나 성질 또는 침식물질에 따라 다르다. <表-1>은 각종 화합물의 포틀랜드 시멘트 콘크리트에 대한 침식정도를 나타낸 것이다.<sup>7)</sup>

콘크리트의 耐化學性을 높이기 위해서는 그 침입 성분에 대한 저항성이 비교적 큰 시멘트, 예를 들면 산류에 대해서는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  생성이 적은 혼합 시멘트나 알루미늄 시멘트 염류에 대해서는  $\text{CaO}$  성분이 적고  $\text{SiO}_2$  성분이 많은 그리고  $\text{C}_3\text{A}$ 가 적은 시멘트 특히 황산염에 대해서는 耐黃酸鹽 시멘트 등 내식성 시멘트를 사용하여 치밀한 콘크리트를 만들어야 한다.

시멘트의 화학 조성 외에도 수화 초기의 수화 속도도 고려하여 시멘트를 선택하여야 한다. 그러나 양생 기간이 충분할 때에는 내화학약품성 시멘트를 사용하는 것이 장기적으로 볼 때 좋다.

침식하는 성분의 세기, 농도 및 환경 등의 조건은 시멘트 자체만으로는 한계가 있으므로 콘크리트 자체의 改質 또는 耐蝕被復에 의한 방법 등 침식에 대한 保護工法이 요구되고 있다.

콘크리트 자체의 개질법으로는 폴리머 시멘트 콘크리트나 폴리머 함침 콘크리트 등에 의한 개질<sup>8)</sup>이나 플루오르화물에 의한 개질 등이 있다. 현재 사용되고 있는 폴리머로는 SBR, EVA, PAE 등이 있는데 폴리머 시멘트 모르타르나 콘크리트는 시멘트 수화물과 膜狀의 폴리머로 조직이 치밀해지고 水密性이 향상되며  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 용출 억제효과도 증진되어 침식성 화학물질에 대한 저항성이 개선되는 한편 강도 증진, 내충격성 및 내마모성 증진 효과도 수반된다.

또 실리카 폼과 같은 미세한 실리카질 혼화제를 시멘트에 혼합 사용함으로써(이 때 고성능 감수제도 함께 사용) 콘크리트의 내화학성을 향상시키기도 한다.<sup>9)</sup>

실리카 폼은  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 반응하여 칼슘실리케이트 수화물을 생성하면서 시멘트 경화체 조직을 치밀하게 한다.

콘크리트의 피복에 의한 방법은 아스팔트, 황 모르타르, 물유리계 시멘트 등의 도포, 합성 수지 물질에 의한 피복, 타일 등을 내식성 모르타르로 접착 또는 연판 라이닝 등 표면 보호법으로 이 경우 침식에 의한 열화 외에도 물리적인 外力 인자에 의한 파괴로 생기는 열화도 무시할 수 없으므로 콘크리트 자체를 내식성 시멘트를 사용하면 더욱 내구성이 증진될 것이다.

각종 화학 물질에 대한 防蝕 被服 材料에 대하여는 ACI Committee 515 지침이 있다.<sup>10)</sup>

### <참 고 문 헌>

- 1) 水上國男, "콘크리트 構造物的 耐久性": 化學的 腐蝕, 技報堂, (1988)
- 2) 河野俊夫, "化學的 環境 하에서의 콘크리트의 性狀", 콘크리트 工學(日), 23(10), 17(1985)
- 3) 岸谷研, "콘크리트의 耐化學藥品性", 시멘트 콘크리트(日), No. 308, 31(1972)
- 4) 長野蘭藏, "시멘트의 化學 抵抗性", 시멘트 콘크리트(日), No. 253, 101(1968)
- 5) 최상훈, "콘크리트 構造物的 鹽害", 시멘트, No. 103, 22(1986)
- 6) 최상훈, "알칼리 骨材反應과 그 對策", 시멘트, No. 98, 23(1985)
- 7) D. F. Orchard, "Concrete Technology", Vol. 1, 317(1962)
- 8) J. A. Manson, "Overview of current research on polymer concrete", ACI sp-75(1981)
- 9) P. K. Metha, "Studies on chemical resistance of low water/cement ratio concrete", C. C. R., 15, 969(1985)
- 10) ACI Committee 515, "Guide for the protection of concrete against chemical attack by means of coatings and other materials", J. of ACI, 1305(1966) 