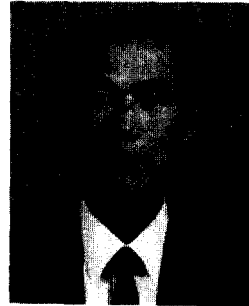


염해(鹽害)와 그 대책(對策)

Salt Attack in Concrete and Preventive Measures



김 문 한*

1. 서론

철근콘크리트는 콘크리트가 갖는 약점인 휨강도 및 인장강도 등을 철근이 보완하고 양자간의 열팽창계수는 거의 같으며 부착력도 좋고, 철근의 약점인 부식을 콘크리트가 보호하는 우수한 내구성이 있는 복합재료라고 말할 수 있다. 그러나 해사(海砂)를 사용하면 철의 약점인 부식을 콘크리트가 보호할 수 없게 되어 극히 중대한 문제가 생긴다. 이 문제에 대해서 많은 연구가 되고 있지만 아직 충분하다고는 할 수 없다. 그 이유는 철근콘크리트 구조물은 다른 구조물과는 달리 장기간의 내구성(耐久性)을 요구하고 있어 일반적인 부식문제가 10년 정도 인것과는 본질적으로 다르기 때문이다. 이 때문에 부식문제 중에서도 미량의 부식이 진행되는 것을 문제로 해야 하고 그 부식도 콘크리트 내에서 라고 하는 부식증정상 관련한 조건이 있다는 점이다.

또한 일반 부식문제와 비교해서 부식에 관계되는 요인이 매우 많다. 재료, 시공, 환경 등에 많은 요인이 있고, 그외 철근의 피복두께도 관계하고 수평철근과 수직 철근에 일어나는 부식상태도 상이하다. 이 때문에 많은

연구결과가 정리되어 문제해결을 위해 결집되어 있지 않은 것이 있다. 본 고에서는 해사 중의 염분이 철근 부식에 미치는 영향과 그 방청대책에 관해서 기 발표된 논문을 바탕으로 기초적인 방안을 제시하려고 한다.

2. 철근 부식에 대한 염분의 작용

2.1 철근의 부식

콘크리트는 강알칼리성($\text{pH}=12.5-13$)이고 그 안에 매입된 철근의 표면에 얇은 부동태피막(不動態被膜)으로 덮여있기 때문에 부식에서 보호되고 있다. 이것은 Pourbaix¹⁾²⁾의 열역학적 평형론에 의해서도 명백하고, 이때 생성되는 피막은 $20-60 \text{ \AA}$ 두께의 수산화헤이철($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)으로 되는 얇은 것이다.³⁾

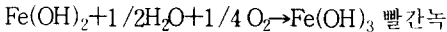
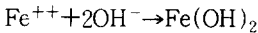
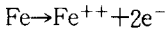
그러나, 콘크리트안에 일정량 이상의 염분이 존재하면 염화물 이온(Cl^-)의 작용에 의해서 부동태피막이 파괴되고 부식하기 쉬운 상태로 된다. 더욱이 콘크리트가 중성화되면 부식의 진행은 가속화 된다. 콘크리트안의 철근이 부식하면, 그 체적은 본래⁴⁾의 2.5배로 팽창하고, 그 팽창압으로 피복콘크리트에 균열을 발생시킨다.

* 정회원, 서울대학교 건축학과 교수, 공박

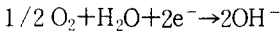
균열이 발생하면 산소나 물의 공급이 용이하게 되어 철근의 부식이 촉진되고 급기야는 피복콘크리트가 박락해서 구조물은 현저히 성능저하 현상이 일어난다.

물의 존재하에서의 철의 부식은 전기화학반응에 의한 것이다. 철의 표면에는 전술한 바와 같이 안정한 산화피막이 존재하나, 이 피막은 결합부분이 많고 그 부분에서 물의 존재로 국부전지를 형성하고⁵⁾ 이하의 반응에 의해 녹이 발생한다.

anode 부(결합부분)



cathode부(안정부분)



이것을 도시하면 <그림 1>⁵⁾과 같고 다시 철근의 방청 상황을 도해하면 <그림 2>⁵⁾와 같다.

철의 부식은 또한 pH와의 관계도 커서 이것을 도해하면 <그림 3>⁵⁾과 같다. 콘크리트 중에서 pH는 12.5-13.0의 영역에 있고 안정상태에 있다고 볼 수 있으나 중성화(pH 10이하)가 되면 철근의 부식속도가 크게 된다.

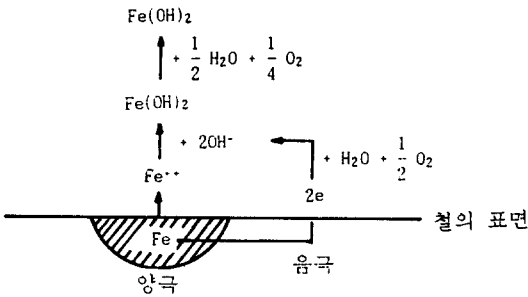


그림 1. 철근 부식의 반응기구

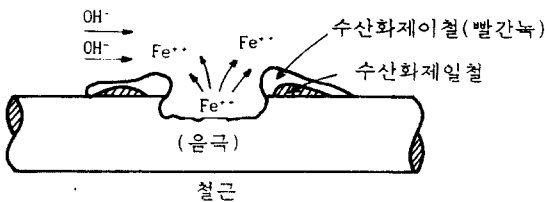


그림 2. 철근의 발청

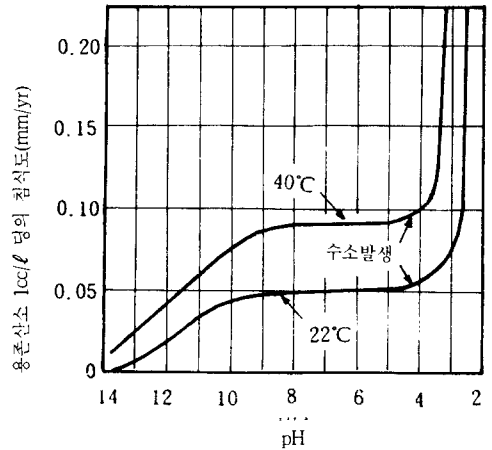


그림 3. 연강의 부식과 물의 pH와의 관계

2.2 염화물 존재하에서의 철근의 부식

콘크리트는 pH가 높기 때문에 부식을 대폭적으로 억제한다. 그러나, 이 환경하에서도 염화물이온이 존재하면 염화물이온에 의해 부동태 피막이 파괴되거나, 부동태화가 방해된다. 이와같은 현상의 기구(機構)에 대해서는 제설(諸說)이 있고, 다음과 같은 것을 생각할 수 있다.

- ① 염화물 이온이 산화철 피막의 해교(解膠) 작용
- ② 철근 표면 흡착에 의한 철이온의 용해 촉진
- ③ 염화물이온 착체(錯體)의 생성에 의한 연속반응의 진행
- ④ 철의 양극(Anode)반응에 대한 촉매 작용
- ⑤ 철과 직접 반응에 의한 중간 생성물의 생성
- ⑥ pH의 저하에 따른 중성화 진행
- ⑦ 전기 전도도의 증대

이와같이 염화물의 작용은 간접적이고, 또한 촉매적인 것으로 생각하고 있으나, 이 문제에 대해서는 아직 해결되지 않은 점도 많다.

또한 콘크리트와 같이 불균질한 복합체안에서의 부식 환경하에서는 상황에 따라 매크로 셀이 구성된다. 이것을 일반부식에서의 국부전지(마이크로 셀)와는 달리

Anode 및 Cathode의 양 전극(兩電極)의 거리가 큰 것이 특징이다. 특히, 염분의 존재하에서는 Anode와 Cathode의 면적비가 작게 되어 부식은 공식(孔食)의 형태가 되는 수가 많다.

또한 콘크리트 중에는 염화물의 일부는 고정되고, 철근의 부식에 관여하는 가용성 염분이 감소하는 것으로 알려져 있다. 이것은 주로 시멘트 광물의 알민산 칼슘($3CaO \cdot Al_2O_3$)과 염화물이 반응하여 Friedel염($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$)이라고 불리는 복염(複鹽)을 생성하는 것에 의한 것으로 보고 있다.

2.3 철근의 부식에 미치는 기타의 요인

콘크리트중의 부식을 촉진하는 요인으로 염화물의 영향은 아주 크다. 그러나 그외에도 촉진요인이 있다. 특히 피복 두께는 물리적인 면에서 함유하는 염화물과의 관계가 있다.

첫째로, 균열·곰보·폴드 조인트의 존재와 피복두께의 부족을 들 수 있다. 이들 결합부분에서는 투기성, 투수성이 크고, 중성화가 빠르게 되며, 수분 혹은 산소의 공급도 받기 쉽다. 여기에 염화물이 있으면 부식은 중성화인 경우 이상으로 진행된다.

다음으로 불리딩의 영향을 생각할 수 있다. 이것은 콘크리트의 품질(물시멘트비, 슬럼프 등)에 관한 것이나, 특히 가로근(橫筋) 밑면에 불리딩 불이 모여 공극을 일으키고, 그 부분의 부식이 진행되는 수가 많다.

또한 물리적인 면에서 문제가 되는 것이 응력(Stress)의 존재이다. 철근의 부식에서 자주 볼 수 있는 것은 굴곡부의 부식이다. 이것은 일반적인 현상이나, 염분의 존재하에서는 다른 부분보다는 부식이 촉진된다. 따라서 프리스트레스트콘크리트에서는 일반 철근콘크리트보다 엄한 염화물 규제가 요구된다.

이외에 마감재의 유무도 큰 영향을 미치고, 기밀성이 높은 마감재일수록 부식을 억제한다.

3. 철근부식의 대책

콘크리트에 해사를 사용하는 경우, 염분 함유량의 한

도는 구조물 설계시공 전반에 걸쳐 염소이온으로 $0.3kg/m^3$ 이하로 하고, 특수한 경우라도 $0.6kg/m^3$ 을 초과할 수 없게 되었다. 그리고, 물시멘트비를 작게 하여 밀실한 콘크리트로 하고, 피복두께를 증가하며, 수밀성이 높은 표면마감, 방청제의 사용 등의 하나 또는 조합에 의해서 방청대책을 강구해야 한다. 이것을 정리하면 <그림 4>⁶⁾와 같다.

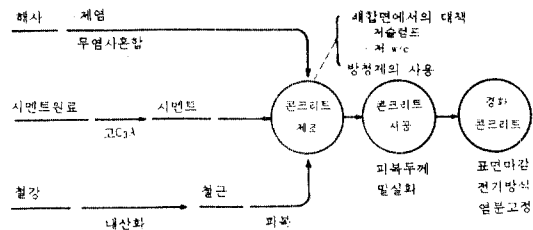


그림 4. 염분에 대한 철근의 방청대책

3.1 염분의 제거

부식환경의 요인을 콘크리트 재료 단계에서 제거하면 가장 이상적이지만, 철근의 부식에 대해서 무제한 이하로 염분을 제거한다는 것은 경제적, 지역적, 폐수처리, 기타의 문제도 포함해서 큰 연구과제이다. 따라서 효과적인 수세제염법을 주제로하여 여러가지 방법을 검토해야 한다. 이웃 일본의 예를 들면, 철근콘크리트조 등의 구조내력상 주요한 부분에 사용하는 콘크리트에 대해서는 염화물양을 염소이온으로 환산하여 $0.3kg/m^3$ 이하로 하고, 부득히 이것을 초과할 때에는 철근방청제 등 유효한 대책을 강구해야 하나 염소이온량이 $0.6kg/m^3$ 를 초과해서는 안 되도록 하였다.

3.2 염분의 고정화

$3CaO \cdot Al_2O_3$ 와 $CaCl_2$ 는 물을 매개로 하여 반응하고, 소위 Friedel염⁷⁾이라고 불리는 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ 의 조성을 갖는 복염(複鹽)을 생성한다고 한다. 시멘트가 수화해서 경화할 때, 거기에 존재하는 염화물은 시멘트의 알미네이트 화합물과 반응해서 물에 난용성인 Friedel염을 생성하고, 방청의 원인이 되는 수용성 염화물

의 양을 감소시킨다. 따라서 수산화칼슘 포화용액에 염화물을 가해서 철근을 침적시켰을 때 볼 수 있는 발청한계농도(CaCl_2 에서는 0.07%용액, NaCl 에서는 1.0%⁸⁾, $w/c = 0.5$ 로 배합하였을 때는 시멘트에 대해서 CaCl_2 는 0.04%, NaCl 는 0.5%에 상당)이상에서도 시멘트 경화체 중의 철근은 녹이 슬지 않는다.

Bäumel⁹⁾에 의하면 0.5%의 CaCl_2 가 발청한계라고 하고, Grouda¹⁰⁾는 시멘트에 대해서 0.5%의 CaCl_2 를 첨가해도 철근에 부동태가 생성되어 녹이 발생하지 않았다고 보고하고 있다.

3.3 콘크리트의 밀실화

콘크리트가 철근을 방식하는 주요한 역할에는 두가지를 생각할 수 있다. 하나는 콘크리트의 높은 pH에 의해서 철근 표면에 견고한 부동태 피막을 만드는 것이고 또 하나는 수분, 염분, 산소 등의 침입을 억제하는 것이다. 콘크리트의 밀실화란 두번째의 여러가지 물질의 침입방지를 의미한다. 더구나 일반적으로 중성화는 공기중의 이산화탄소가 주요인으로 생각되고 있어 밀실성에 의해서 이산화탄소의 침입을 억제할 수가 있다. 또한 부식생성물에 의한 팽창압에 대한 저항력에 대해서도 밀실하게 한 콘크리트는 일반적으로 강도가 높은 것이 많으므로 밀실성이란 중요하다. 따라서 콘크리트의 밀실성은 콘크리트 구조물의 방식상 가장 중요한 요인이라고 볼 수 있다.

콘크리트를 밀실한 것으로 하기 위해서는 일반적으로 채용하고 있는 방법은 콘크리트의 단위시멘트량을 적절히 증대시켜 w/c 비를 감소시키는 것이다. <그림 5>¹¹⁾에 w/c 비와 투수계수와의 관계를 표시했다. w/c 가 적을수록 즉 시멘트량이 클수록 투수성은 낮다. w/c 가 0.5 이상이면 투수계수는 급격히 증대한다.

골재의 크기의 성향은 <그림 6>¹²⁾에 표시된 바와같이 골재입이 작을수록 물의 경로는 길게되고 투수계수는 작게된다. 또한 <그림 7>¹³⁾에 의해서 w/c 가 클 경우 염분함량이 크게 됨을 알 수 있다.

콘크리트의 밀실화는 콘크리트의 재료, 배합, 운반, 타설, 다짐, 양생 등 콘크리트기술 전반에 관련하는 것

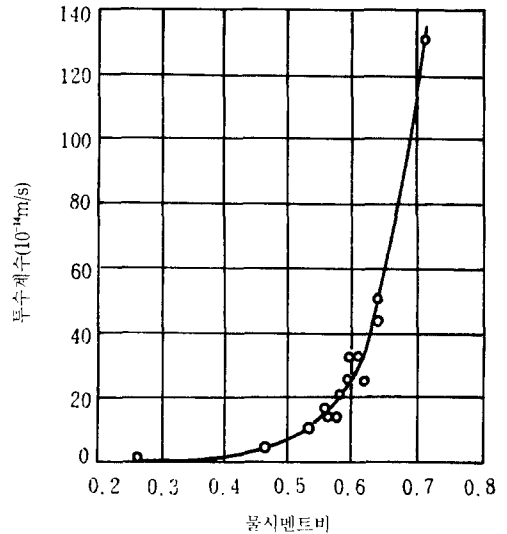


그림5. 속성시멘트 페이스트(시멘트의 93%가 수화할 것)의 물시멘트비와 투수성과의 관계

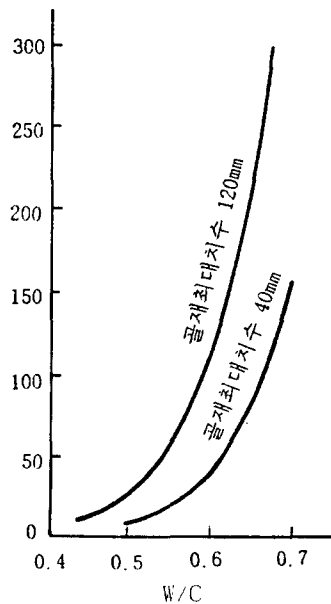


그림6. W/C와 콘크리트의 투기성(수밀성)

이므로 우수한 콘크리트 기술자가 재료, 배합, 시공에 이르기까지 충분히 관리하므로써 달성될 수 있다.

재료와 배합 공정에서는 물시멘트비를 작게하며 또한

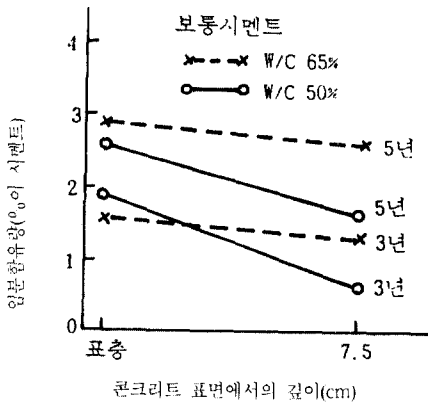


그림7. W/C비와 염분분포

시공성에 있어서 재료분리가 없는 콘크리트를 목표로 한다. 이 목표를 달성하는 수단으로서 양질의 혼화재료를 효과적으로 이용하여야 한다.

AE제나 양질의 감수제는 단위수량의 감소나 재료분리에 대처할 수 있을 뿐 아니라 콘크리트의 중성화 속도를 현저하게 감소시키는데 도움이 된다. 특히 수평철근이 하부에 블리딩(Bleeding)에 의한 약점으로 부식이 발생하기 쉬운 것은 혼화제의 사용이 극히 유효하다.

고로 시멘트, 플라이 애쉬, 시멘트, 실리카 흙 등은 철근방청상 유효하다고 말해지고 있다. 이들 재료는 콘크리트를 치밀하게 하여 산소나 수분의 침입을 물리적으로 억제할 뿐만 아니라 콘크리트중의 염소이온 등을 화학적으로 고정, 흡착하는 작용을 가지고 있다고 생각된다.

이때문에 보통 포틀랜드 시멘트를 사용할 경우와 비교하여 침입한 염분이 콘크리트중으로 확산하는 것을 현저하게 억제하는 작용이 있다.

3.4 철근피복 두께의 증가

콘크리트의 배합조건을 조골재의 25mm, 단위시멘트량 290kg/m³, 스톱프 5cm를 목표로 해서 w/c비는 50~55%, 철근의 피복은 2cm, 4cm 및 7cm로 하고 콘크리트중이 배근상태는 그림 8⁴⁾와 같이하여 콘크리트의 공시체를 제작하여 간만대(干滿帶)에 10년간 폭로시

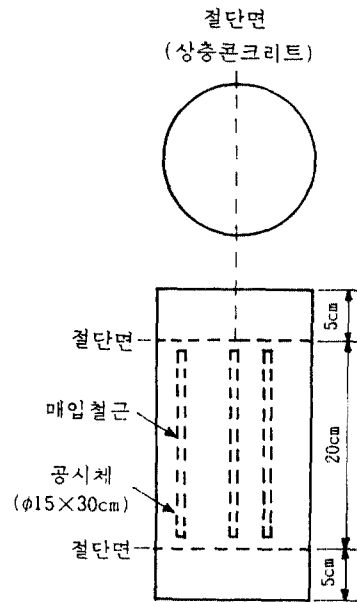


그림8. 콘크리트중의 철근의 배치

표 1. 철근의 부식 유무와 피복 두께

시멘트의 종류	피복두께 (cm)		
	2	4	7
보통 포틀랜드	3/4	1/4	0/4
고로시멘트 B종	1/3	0/3	0/3
계	4/7	1/7	0/7

표 2. 철근의 부식면적율과 피복두께

시멘트의 종류	피복두께 (cm)		
	2	4	7
보통 포틀랜드	1.93	0.25	0
고로시멘트 B종	0.1	0	0

(주) 분모는 측정개수, 분자는 부식한 개수

기고, 철근피복 두께의 상이에 의한 철근부식의 유무를 실험한 결과<표 1>과 <표 2>와 같은 결과를 얻었다. 이들 표에 의해서 철근의 피복이 클수록 부식이 발생하는 가능성이 작고 부식량도 작은 것을 알 수 있다. 이로써 보아 피복 두께는 전술한 콘크리트의 밀실성과 함께 철근부식 방지상 중요한 요인이라고 할 수 있다.

표면피복두께는 <그림 9>와 같이 철근의 직경과 관련하여 논의되고 있으며, 동일피복두께인 경우는 철근의 직경이 클수록 불리하다. Attimtay에 의하면 피복두께/철근직경의 비를 2.5~3.0이상으로 하면 방식상 좋은 효과가 있다고 한다.

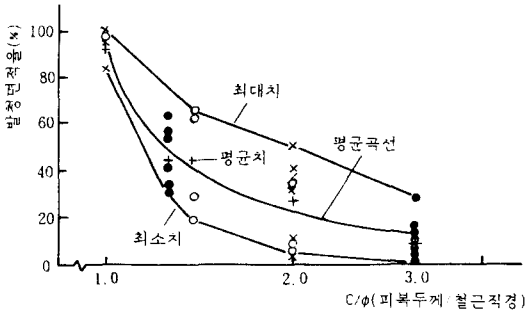


그림9. 철근의 부식에 대한 C/φ의 영향

3.5 콘크리트의 표면처리

콘크리트 표면에 밀착되어 시공되는 마감재로써 기밀성, 수밀성을 가지는 것은 콘크리트의 중성화를 억제할 뿐만 아니라 철근부식의 원인이 되는 수분과 산소가 콘크리트 중으로 침투하는 것을 억제하기 때문에 콘크리트가 염분을 함유하는 경우의 대책으로서도 유효하다.

콘크리트 표면으로부터 침입하는 산소, 탄산가스, 수분, 염분 등을 방지할 목적으로 콘크리트 표면에 수지계의 도료를 바르거나 타일을 붙이거나 하는 것은 의미가 있으며, 특히 바다로부터 바람이 직접 불어오거나 염분이 시공 후에 외부로부터 침입해오는 장소에서는 유효하다.

침입염분의 영향을 받는 장소에서는 염소이온의 투과 억제작용을 가진 마감재가 유효하다. 건축물인 경우는 부재두께 등의 관계로 너무 큰 피복두께를 가질 수 없는 경우가 많으므로 이러한 종류의 마감재가 염해대책의 결정적인 수법이 되는 경우가 많다.

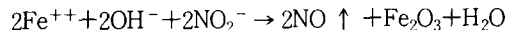
콘크리트의 표면처리법으로는 도장, 코팅, 라이닝, 함침 등의 수법이 있다. 콘크리트의 표면 라이닝은 일반적으로 유지, 보수가 충분히 가능한 경우에만 사용된다.

수지계로는 에폭시, 폴리우레탄, 비닐에스테르, 폴리에스테르 등이 사용되며, 라이닝시방으로는 플랜, 유리로스, 퍼티, 재벌바름, 정벌바름으로 구성되며, 정벌바름으로는 내후성 아크릴 또는 불소 등을 폴리올로 하는 우레탄계가 사용되는 경우가 많다. 또한 수지재료에 대해서는 현재 개발 중인 것이 많으며 사용에 있어서는 내후성, 차수, 차염성, 내알카리성, 콘크리트와의 부착성, 균열 등에 대한 검토가 필요하다.

3.6 방청제의 사용

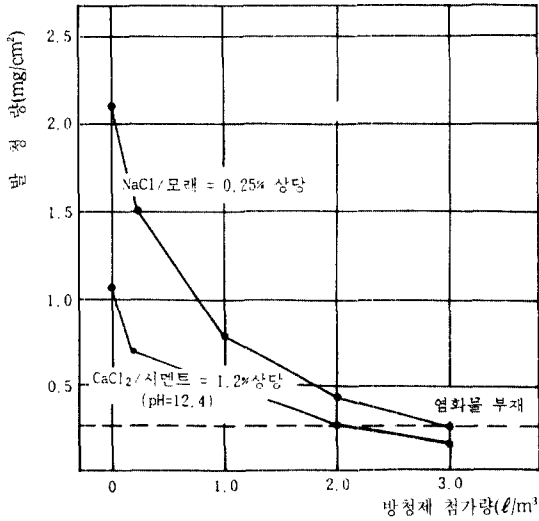
전술한 바와 같이 철근의 부식은 일종의 전기화학반응이고, 이것을 anode반응 및 Cathod반응으로 나누고 있다. 또한 양반응이 동시에 변형해서 진행된다. 따라서 이 반응의 어느것인가의 진행을 정지, 혹은 지연시키는 것이 방청의 포인트이다.

철근의 콘크리트용 방청제에 대해서는 그 부식 억제의 Mechanism이 충분히 해명되지 않고 불분명한 점이 많지만 현재 시판되고 있는 방청제의 주성분은 아초산염만인 경우에는 다음과 같은 기구가¹⁶⁾ 보고되고 있다. 즉 아초산이온(NO₂⁻)과 제일철이온(Fe²⁺)의 이동이 방해되고, Fe₂O₃의 철 표면에 부착하고 부동태 피막을 형성한다. 그 결과로서 부식 반응이 억제된다. 그 반응식은 다음과 같다.



방청제를 사용했을 때의 녹의 발생 상황을 정량적으로 분석한 결과는 <그림 10>과 같다. 이 때 방청제 3ℓ 사용시의 자연전극 전위의 변화를 표시하면 <그림 11>과 같다. 또한 콘크리트에 방청제를 첨가했을 때의 녹의 발생상황은 <그림 12>와 같다.

이에 의하면 현재 KS 4009로 규제되고 있는 염화물 이온 0.3kg/m³이상 0.6kg/m³이하일 때, 방청제 3ℓ을 사용한 콘크리트에서는 거의 녹이 발생하지 않았고, 이것을 초과해도 방청제가 첨가되지 않았을 때와 비교해서 높은 방청효과가 있는 것을 알 수 있다.



(주) 발청량은 철근(부식액 침적 7일간 자연전극전위 측정후)의 발청량을 구연산암모늄으로 씻어내고 중량감소를 측정했다.

그림 10. 방청제의 첨가량의 발청량

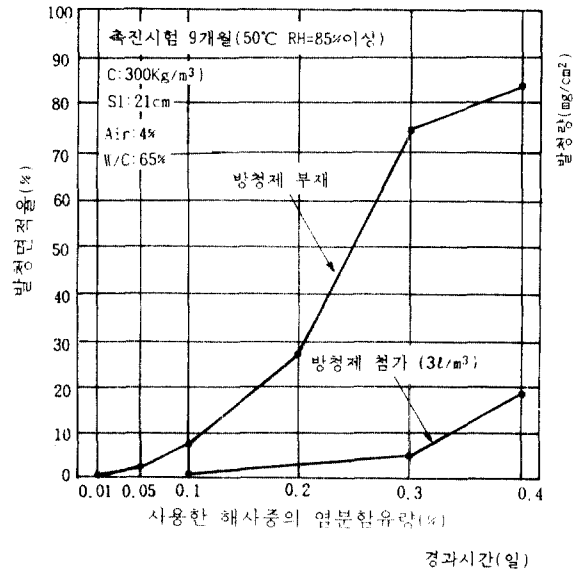


그림 12. 방청제를 혼입한 철근콘크리트의 방청효과

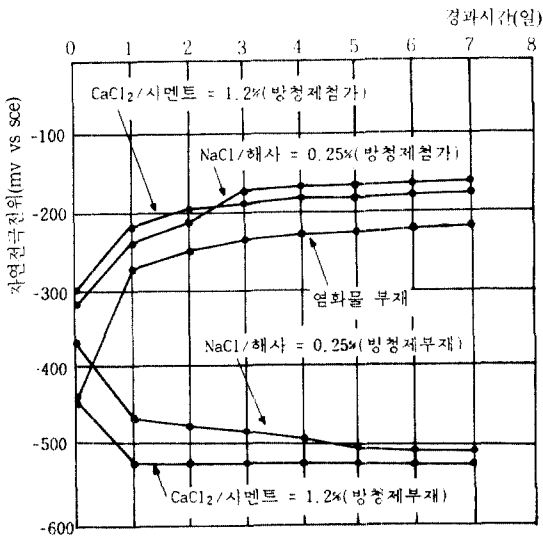


그림 11. 방청제의 방청효과

4. 결론

최근 골재사정의 악화, 즉 강모래의 고갈로 해사의 사용이 급격히 증가하고 있다. 다량의 염분을 포함하는 해

수를 콘크리트용 세공재로서 사용할 경우에는 염분이 철근을 부식하고, 철근 콘크리트 자체의 내구성을 손상시키는 큰 원인이 된다. 종전 철근 콘크리트의 내구성은 50년 이상으로 보고 있으나, 해사의 사용으로 내구성이 10~20년 밖에 되지 않는다면 큰 사회적 문제가 될 것이다. 이와 같은 견지에서 염해에 대한 대책이 다각도로 연구되고 있다. 살수에 의한 제염방법은 다량의 용수, 설비가 필요하고, 배수에 의한 환경오염, 비경제성등의 문제가 있어, 철근의 부식에 무해가 될 때까지 염분을 제거하는 방법에 대해서는 앞으로의 큰 연구과제일 것이다. 이에 따라 효과적인 수세제염법을 주체로 하여 부염사와의 혼합, 염소이온의 고정화, 콘크리트의 밀실화, 철근 피복두께의 증대, 콘크리트 표면의 마감, 양질의 방청제를 사용하는 방법이 연구 개발되고 실용화되고 있다. 이 이외에도 철근의 표면 처리, 전기 방청법 등도 연구되고 있다.

우리나라에 있어서의 골재의 사정은 산업의 발달, 복지시설의 확대 등으로 더욱 악화되리라는 것을 예상할 수 있다. 따라서 3면이 바다로 둘러싸인 지리적인 조건으로 해사의 사용은 불가피할 것이며, 이의 유효한 사용

방법에 대한 정량적인 연구가 시급히 요망된다.

참 고 문 헌

- 1) M.Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon press, 1966.
- 2) 岸谷孝一: 콘크리트中の鐵筋의腐食, 세멘트 콘크리트, 1971.3.
- 3) 小林豊治: 鋼材의腐食と對策, 콘크리트工學, 1977
- 4) 伊部博: 新 콘크리트 用 混和材料, 防청材, 1988, 시에엠시어
- 5) 工藤矩弘: 海砂使用 鐵筋콘크리트 12用いる 防청材, 세멘트, No 350, Apr, 1976.
- 6) 工藤矩弘: 防청材, 세멘트 콘크리트, 427, pp.84, 1982.
- 7) Richartz, W: Die binding Von Chlorid bei der Zementerhartung, Zement-Kalk-Gips, Heft 10, 1969, S. 447-456.
- 8) 日本建築學會, 콘크리트用水小委員會: 콘크리트, 練混ぜ水の水質基準に關する研究, 第2報 (1970).
- 9) A. Bäümel: Beton 10, pp.256-259, 1960.
- 10) V.K.Gouda: J. of portland Cement Association, Res, and Develop, lab.7. pp.24-31, 1965.
- 11) Powers, T.C: Permeability of portland cement paste, ACI Journal Vol.51, 1954.11, pp. 285-298.
- 12) 近藤泰夫: 콘크리트工學 핸드ブック, 朝倉書店, 1965.
- 13) 秋葉・原田・須藤: 콘크리트의海水による 浸蝕 세멘트技年報 34, 1980.
- 14) 大郎・森・關: 海洋環境における 콘크리트中の鹽素に關する考察, 土木學會論文報告集 第332號, pp.107-118.
- 15) Attimtay, E: Chloride corrosion of reinforced concrete, Texas Univ, 1971.3.
- 16) Rosenberg, A.M: A Corrosion Inhibiter Formulated with Calcium Nitrite for use in Reinforced Concrete, ASTM STP 629, pp. 89-99, 1977.
- 17) 工藤矩弘, 伊部博: 鹽化物を含む鐵筋콘크리트中の鐵筋의腐食と防錆, 小野田研究報告第26卷, 第28卷, 1976.

1992년도 봄학술발표회 개최안내

본 학회의 1992년도 봄 학술발표회 및 임시총회를 아래와 같이 개최하고자 하오니 많은 회원의 학술연구논문 발표를 바랍니다.

- 개최일 : 1992년 5월 9일(토)
- 장 소 : 국민대학교
- 발표논문 제출 마감일 : 1992년 4월 11일(토)

자세한 내용은 학회사무국(543-1916, 545-0199)으로 문의하시기 바랍니다.