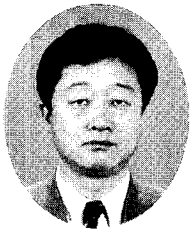
특 집

‖국내 콘크리트 구조물의 내구성 설계‖

콘크리트 구조물의 내화학성 설계 및 대책

- Preventive Measures for Chemical Attack of Concrete Structures -



송영철*

1. 머리말

콘크리트 구조물의 내화학성에 대한 설계와 그에 따른 대책을 수립함은 최근의 사화환경 오염문제와 더불어 관심있게 대두되고 있다. 화학적 침식은 콘크리트와의 접촉과 내부침투를 통해 구조물 및 철근의 부식환경을 조성함으로써 구조물의 내구성 및 수명에 커다란 영향을 미치고 있다.

구조물들은 산성비, 탄산가스에 의한 대기오염, 제설제 사용, 해수에 의한 염해, 토양중의 황산염 침해, 하수처리설비등의 유해환경에 노출됨으로써 구조물의 열화현상을 촉진시키는등 점차적으로 많은 문제를 야기하고 있는 실정이다. 이같은 요인들은 구조물 재료와의 화학적 작용에 의해 콘크리트를 변상시키고 수화물을 분해하거나 팽창성 화합물을 생성하는등의 구조물에 위해를 끼치는 현상이 일어남에 따라 사전에 이에 대한 설계개념과 적절한 대책을 수립함은 구조물의 내구성확보 측면에서 대단히 중요하다.

2. 화학적 침식에 의한 열화기구

콘크리트에 화학적 침식을 일으키는 물질과 그에 따라 발생하는 열화현상이 〈그림 1〉에 나타나 있다. 침식의 정도와 속도는 침식물질의 종류, 농도, 온도, 건습의 반복 유무, 마모 및 충격의 유무, 동결융해의 반복 유무, 콘크리트 품질등에 따라 당연히 달라지게 된다.

예를 들어 지하공간 활용을 위해 황산염 토양지역에 구조물이 건설될 경우 화학적 반응에 의하여 팽창성 물질인 에트린가이트(Ettringite)를 형성하여 균열을 유발하게 되고 종국에는 파괴에 이르게 된다. 해수에 포함된 염화물은 철근의 부식을 촉진시키게 되며 최근의 화학공업의 발달과 사회환경의 변화에 따른 산성비, 탄산가스에 의한 대기오염등은 앞으로 더욱 심각한 문제를 야기시킬 것으로 예상된다.

콘크리트의 화학적 부식인자로는 산, 황산염, 염화물, 중탄산염등이 있으며 특히 하수도, 하수처리시설에서의 황화수소가스, 미생물에 의해 생성된 황산, 황산염으로 부터의 탄산가스에 의해 부식문제가 발생한다. 또한 동절기의 제설제의 사용량이 증가함에 따라 염화물 용액이 콘크리트 구조물에 침투하여 열화를 촉진시키는 요인이 되고 있다. 이상의 여러 가지 요인에 의해 발생되는 화학적 침식현상에 대해 아래에서 상세히 기술하고자 한다.

2.1 산(酸)에 의한 열화

산은 알칼리와 반응하여 염(塩)을 생성하고 철(鐵), 알루미늄등의 금속과 반응하여 수소가스를 발생시키는 특징이 있다. 통상 좁은 의미로 사용되는 산(酸)이라고 하는 것은 수용액중에서 수소이온을 생성하고 알칼리를 중화시켜 염(塩)을 생성하는 물질을 말한다.

* 정회원, 한국전력공사 전력연구원 책임연구원

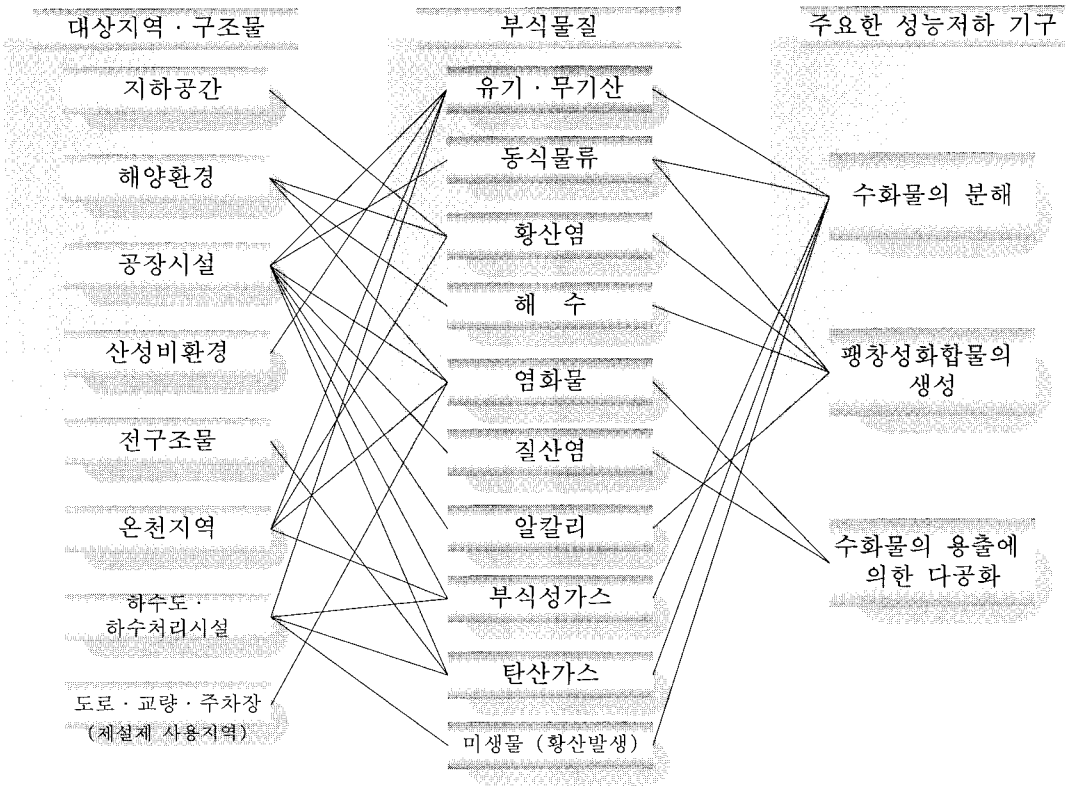


그림 1. 콘크리트 구조물의 환경과 부식물질

산의 경우 수용액중에서 대부분 이온으로 분해되면 강산(强酸)이고 그렇지 않으면 약산(弱酸)이다. 수용액이 산성이냐 알칼리성이냐를 나타내는 것은 수소이온(H^+)과 수산이온(OH^+)의 작용에 따르는데 일반적으로 수용액중에 수소이온농도가 높으면 강산의 성질을 나타낸다. 알카리도 마찬가지로 이온으로 분해되면 강알칼리이고 그렇지 않으면 약알칼리이다.

포틀란트시멘트 수화생성물은 산과 반응하여 분해를 일으키는데 이같은 반응은 산의 종류, 농도, 온도, 습도등의 외부환경에 의해 크게 영향을 받는다. 시멘트 수화물중 가장 산과 반응하기 쉬운 것은 수산화칼슘($Ca(OH)_2$) 이고 다음으로 칼슘아루미네이트와 칼슘실리게이트 수화물등이 있다.

이들을 화학반응식으로 나타내면 다음과 같다.

$$Ca(OH)_2 + HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O$$

$$3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O + HCl \rightarrow CaCl_2 + SiO_2 + H_2O$$

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O \rightarrow CaCl_2 + Al_2O_3 \cdot nH_2O + CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

이같은 반응에 의해 시멘트 수화물은 분해되어 반응물을 생성하게 되고 이때 생성된 염화칼슘($CaCl_2$)은 물에 쉽게 녹아 외부로 용출된다.

이렇게 반응된 콘크리트는 표면이 거칠어지거나 변색 또는 침식이 발생하게 된다. 보통 시멘트 모르타르를 각종 산용액에 침적하여 중량변화와 외관변화를 관찰한 결과 1% 농도에 28일간 침적시킨 경우 현저하게 표면이 침식되고 중량감소가 발생했다.

일본에서 pH 4 정도의 산성비를 모사하여 연구를 수행한 결과 콘크리트가 침식작용을 받는 것으로 보고되었다. 또한 동식물유(動植物油)의 경우는 함유된 량에 따라 차이가 있긴하지만 지방산의 구리세린 에스테르가 시멘트 경화체중의 수산화칼륨과 반응하여 수화물을 분해시키고 지방산 칼륨을 생성하여 팽창을 일으킴으로써 콘크리트의 열화요인이 되고 있다.

산에 의한 콘크리트의 화학적 부식의 특수한 예가 하수설비에 나타나고 있다. 하수관의 부식현상이 〈그림 2〉에 도식화하여 나타내고 있다. 하수면하의 기체와 접하지 않는 부분은 부식되지 않고 수면상의 관벽이 부식된다. 이것은 하수내의 미생물들에 의해 황화수소가 만들어지고 이것이 산소, 물등과 화합하여 산을 생성하게 됨으로써 부식이 진행하게 된다.

2.2 황산염에 의한 열화

황산염은 화학공업원료로 폭넓게 사용되고 있을뿐 아니라 비료로도 많이 사용되고 있으며 토양중에 다량 함유되어 있기도 하다. 또한 하천수와 온천수, 공업용수의 배수, 하수중에 함유 되어 있으며 해수에도 상당량 함유되어 있어 해수에 의한 콘크리트 열화에도 황산염과의 관계를 고려해야 한다.

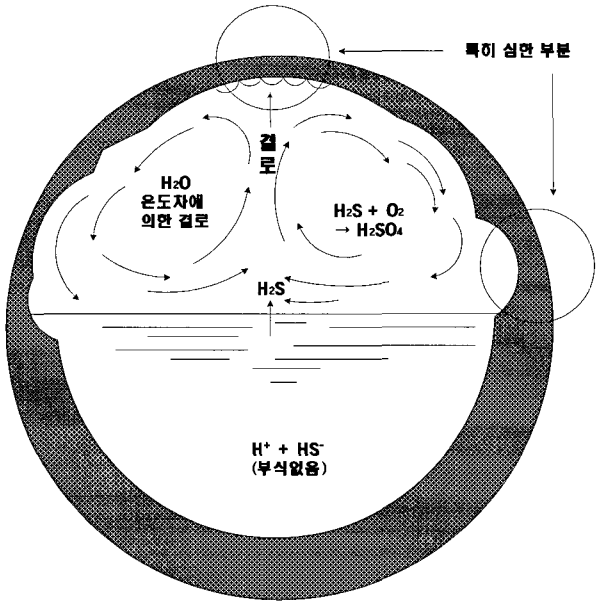


그림 2. 콘크리트 하수관의 부식

황산염에 의한 콘크리트의 열화 메카니즘은 산에 의한 열화 메카니즘과는 다르다. 황화물은 중공업지역의 배수나 하수 또는 해수에도 포함이 되어 있으며, 시멘트에 대한 황화물 침해는 $Ca(OH)_2$와 칼슘알루미네이트 수화물과 반응하는 황산에 의해 발생할 수 있다. 이러한 반응의 부산물인 석고(gypsum)와 칼슘 설포아루미네이트는 원래의 화합물보다 부피가 훨씬 크기 때문에 팽창에 의한 콘크리트의 붕괴가 생기게 된다. $Ca(OH)_2$와 황산나트륨의 반응을 화학식으로 나타내면 다음과 같다.

$$Ca(OH)_2 + Na_2SO_4 \cdot 10H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2NaOH + 8H_2O$$

이 반응에서 생성되는 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$(석고, 황산칼슘)은 시멘트 경화체 중의 칼슘 알루미네이트 수화물 ($3CaO \cdot Al_2O_3$, $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$)과 반응하여 칼슘설포알루미네이트 ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31 \sim 32H_2O$, 에트린가이트)를 형성한다.

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O + 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31 \sim 32H_2O$$

황산염에 의한 콘크리트의 열화는 우선 표면부분에 팽창성의 균열을 발생하고 그 부분이 박리하는 현상을 반복한다.

황산마그네슘의 경우에는 $Ca(OH)_2$와 칼슘 알루미테이트 수화물뿐 아니라 칼슘실리게이트 수화물과 반응한다. 이러한 형태의 반응은 아래 식과 같다.

$$3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O + MgSO_4 \cdot 7H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + Mg(OH)_2 + SiO_2 \cdot H_2O$$

$Mg(OH)_2$은 용해성이 매우 낮기 때문에 황산 마그네슘에 의한 침해는 다른 황산염보다도 더 가혹하다. $Mg(OH)_2$과 실리카겔의 반응이 계속적으로 일어 날 수 있고, 이 때문에 열화가 발생할 수 있다

황산염에 의한 침식은 농도가 비교적 높은 경우 현저하며 황산염의 농도와 침식정도와의 관계는 다음과 같다.

SO_3 〈300㎎/ℓ : 경비한 침식
SO_3 = 300 ~ 1000 ㎎/ℓ : 보통 침식성
SO_3 〈 1000 ㎎/ℓ : 강한 침식성

이를 황산나트륨($NaSO_4$)으로 환산하면
Na_2SO_4 〈533 ㎎/ℓ :경미한 침식
Na_2SO_4 = 533 ~ 1780 ㎎/ℓ : 보통 침식성
Na_2SO_4〉 1780 ㎎/ℓ : 강한 침식성

특히 해수의 작용을 받는 콘크리트 구조물의 경우 염화물 이온의 확산이 황화물 이온에 비해 빠르기 때문에 해수중의 Cl 이온이 콘크리트 표면으로 부터 내부로 침입한다.

Cl 이온이 일정량 이상 존재하면 콘크리트중의 알칼리성을 띤 부동태 피막이 부분적으로 파괴되어 철근 부식환경을 조성하게 된다.

따라서 내부로 빠르게 침투한 Cl 이온이 콘크리트의 수화물과 반응하여 프리델씨염을 생성하고, 이후 확산된 SO_4 이온이 콘크리트 내부로 침투하면 석고(gypsum : $CaSO_4 \cdot 2H_20$)를 생성시키고 이는 콘크리트중의 수화물과 반응하여 에트린가이트 ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$)를 생성하게 되며 이의 팽창성이 콘크리트의 조직을 파괴한다는 메카니즘을 보이고 있다.

2.3 염화물 (鹽化物)에 의한 열화

황산염 이외의 염류로서 염화 마그네슘에 의한 콘크리트 구조물의 화학적 부식이 문제되고 있다.

염화마그네슘은 시멘트 경화체중의 수산화칼슘과 반응하여 염화칼슘으로 용출되어 경화체 조직의 공극을 증가 시키게 되고 강도 저하의 원인이 되고 있다.

$$Ca(OH)_2 + MgCl_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + CaCl_2$$

그밖의 염화암모늄, 염화제 2수은, 염화아연과 같은 염화물도 수산화 칼슘과 반응하여 염화칼슘을 생성하므로써 유사한 형태의 열화 양상을 나타내게 된다

$$Ca(OH)_2 + NH_4Cl \rightarrow CaCl_2 + NH_4OH$$

일반적으로 염화물에 의한 콘크리트 자체의 침식작용은 동일농도의 황산염보다 침식이 심하지 않다. 그러나 염소이온이 콘크리트중에 침투하면 콘크리트 자체의 열화외에 철근 부식에 의해 콘크리트 구조물의 열화를 야기하기 때문에 저농도의 염화물이라 하더라도 주의가 필요하다. 이밖에도 질산나트륨($NaNO_3$)은 경화체중의 수산화칼슘과 반응하여 질산칼슘과 수산화나트륨으로 용출됨으로써 공극을 증가시키게 된다.

$$Ca(OH)_2 + 2NaNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + 2NaOH$$

2.4 부식성 가스에 의한 열화

시멘트 수화 반응에서 생성되는 수산화칼슘은 PH 12-13 정도의 강알카리성을 나타내며 이것은 대기중에 포함되어 있는 약산성의 탄산가스(약 0.03%)와 접촉하여 탄산칼슘과 물로 변화된다.

이때의 탄산칼슘은 PH가 8.5~10정도로 낮아지게되며 이를 중성화라고 부른다. 중성화는 콘크리트의 표면에서 내부로 진행하며 이것이 내부 철근에 이르면 부식이 발생하고 이때의 체적팽창에 의해 균열발생, 피복 콘크리트의 탈락, 철근 부착강도의 저하등의 열화를 초래하게 된다.

Biczok에 따르면 콘크리트를 부식시키는 가스로는 다음과 같은 것이 있음을 밝혔다. 이러한 가스들은 물이나 공기와 반응하여 산을 생성하게 된다. 이들 산이 콘크리트의 열화를 촉진시키게 되고 이후 나타나는 현상은 산에 의한 열화와 유사한 형태로 진행하게 된다.

표 1. 콘크리트를 침식시키는 가스

침식의 정도	가스의 종류	농도 (g/ℓ)
강 한 침 식	아황산가스(SO_2)	0.1~0.5
	불화수소(HF)	0.05~0.2
	일산화질소(NO)	0.025~0.125
	염화수소(HCl)	0.01~0.05
	염소(Cl_2)	0.001~0.005
보 통 침 식	아황산가스(SO_2)	0.02~0.1
	불화수소(HF)	0.01~0.05
	황화수소(H_2S)	〉0.01
	일산화질소(NO)	0.005~0.025
	염화수소(HCl)	〈0.01
	염소(Cl_2)	〈0.001
경미한 침 식	불화규소(SiF_4)	〉0.001
	아황산가스(SO_2)	〈0.02
	불화수소(HF)	〈0.01
	황화수소(H_2S)	〈0.01
	일산화질소(NO)	〈0.005

3. 열화의 특징

화학적 부식에 의한 콘크리트의 열화는 화학물질의 종류, 농도, 환경조건에 따라 다르다. 외부의 부식물질에 의한 열화의 경우는 콘크리트의 표면에서 내부로 향하여 진행되며 열화 초기부터 콘크리트 외관에 현저한 열화현상을 볼수 있는 경우와 일정기간이 경과한 후 표면에 나타나는 경우도 있다. 외관에 나타난 화학적 부식에 의한 콘크리트 열화의 경우는 다음과 같다.

① 골재의 노출 ② 표면박리
③ 골재 탈락 ④ 분상화(粉狀化)
⑤ 연화(軟化) ⑥ 녹의 침출
⑦ 탈락(pop-out) ⑧ 액상 겔의 침출
⑨ 팽윤(膨潤) ⑩ 균열의 발생
⑪ 결정의 석출 ⑫ 콘크리트 단면감소
⑬ 철근의 노출, 부식

한편, 외관으로 판단이 곤란한 열화의 징후로는
① 강도저하
② 탄성계수 저하
③ 팽창, 수축
④ 중성화
⑤ 철근의 부식
⑥ 공극률의 증가를 들 수 있다.

4. 화학적 부식의 방지대책

콘크리트의 화학적 부식에 대한 방지대책은 화학적 부식의 정도에 따라 다르다. 화학적 부식의 정도가 약한 경우는 시멘트 콘크리트의 개질(改質)에 의해 대응해야 하지만 강한 경우에는 표면피복에 의해 대응할 필요가 있다.

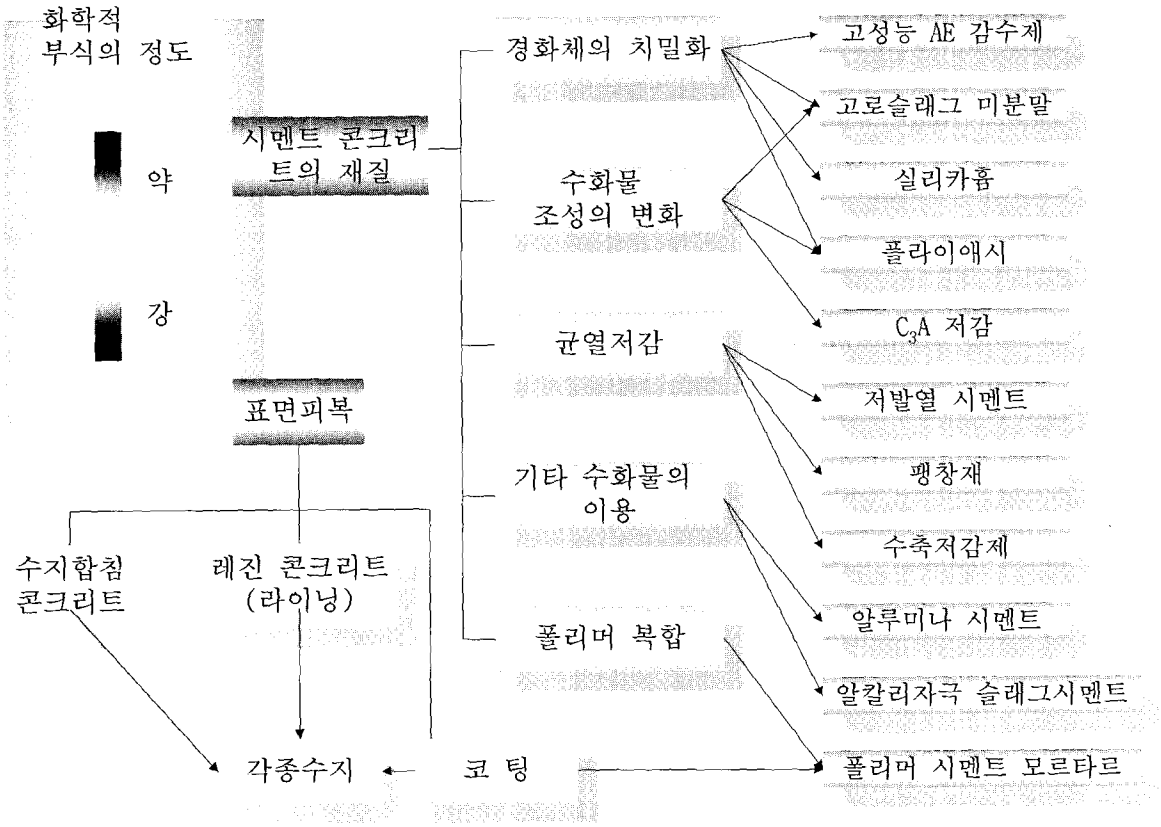


그림 3. 콘크리트 화학적 부식의 방지 대책

예를들어 화학적부식의 정도가 경미한 경우는 시멘트 콘크리트의 개질에 의해 방식효과를 얻음이 가능하지만 심한 경우에는 이 방법을 쓰는 것이 곤란하기 때문에 화학적 부식에 강한 재료를 사용하여 표면피복을 실시한다. 중간 정도의 경우는 부식속도, 내용년수등을 고려하여 결정한다. 시멘트 콘크리트의 개질에 관해서는 고성능 AE 감수제 사용, 플라이애시(Fly-ash)나 고로슬래그 사용, 저발열 시멘트의 사용등에 대한 조치를 취함으로써 콘크리트 경화체를 조밀화시켜 부식인자의 침투를 방지시키는 것이다. 황산염에 대한 저항성을 향상시키기 위해서는 에트린가이트의 생성을 억제할 목적으로 C_3A의 함량을 감소시킨 내황산염 시멘트의 사용이 바람직하다. 고로슬래그, 플라이애시, 실리카흄의 이용은 내구성을 향상시키고 에트린가이트의 생성을 줄여준다.

다만 해수중에는 염화물 이온이 공존하기 때문에 염화물 이온의 고정화(固定化) 능력을 저하시켜 염화물 이온의 내부침투를 빠르게 하여 철근의 부식을 조기에 발생시키는 것으로 알려져 있어 양자의 관계를 충분히 고려하여 선택할 필요가 있다.

콘크리트 구조물의 화학적부식에 대한 저항성을 향상시키기 위해 균열의 억제가 무엇보다 중요하다. 매스콘크리트(mass concrete)의 경우는 균열의 요인이 되는 수화열을 억제시킬 수 있는 시멘트를 사용하여야 한다.

표면피복은 일반적으로 수지를 사용하는데 라이닝(lining, 0.5mm 이상)과 코팅(coating, 약 1mm 이상)으로 구분한다. 수지에는 불포화 폴리에스테르 수지, 에폭시 수지, 비닐 에스테르 수지, 아크릴 수지등을 사용한다. 또한 콘크리트에 모노머(monomer)를 함침시켜 중합시킴으로써 폴리머층을 형성함으로써 화학적 부식 저항성을 높히는 방법을 사용하고 있다. 최근에는 시공시 거푸집에 설치하여 경화후 콘크리트와 일체화 시킨 염화비닐과 고밀도 폴리에틸렌 시트(sheet)를 개발하였다. 이렇듯 화학적 부식환경에 노출될 콘크리트 구조물의 설계는 구조물이 요구하는 기능을 명확히 하고 강한 부식환경에 노출될 것이 분명하면 경제성을 고려하여 적정한 방식방법을 선정할 필요가 있다. 다만 콘크리트의 부위에 따라 보수가 용이한 것과 보수가 곤란한 부위가 있는데 개·보수가 곤란할 경우에는 설계시에 충분히 방식대책을 강구함이 무엇보다 중요하다.

화학적 부식환경에 대한 콘크리트 구조물에는 일반의 구조물보다 양질의 콘크리트와 시공이 요구되며 콘크리트 열화의 속도는 부식물질이 콘크리트 중에 침투하는 속도와 밀접한 관계가 있다. 따라서 밀실한 콘크리트를 만들기 위해 배합, 시공면에서 설계시에 충분히 고려할 필요가 있다.다만 부식환경하에 있는 콘크리트 구조물에 균열이 발생되어 있는 경우 부식물질이 균열을 통해 내부로 침투되고 이는 내부 콘크리트를 침식시킴과 동시에 철근의 부식을 발생시켜 구조물의 내구성을 현저히 손상시킴에 유의하여야 한다.

5. 결 론

화학적 침식을 받는 구조물의 증대와 부식인자의 종류가 다양해 지고 있음에 따라 여러 가지 복합요인에 의해 열화현상이 발생되고 있다. 화학적 부식의 대책으로는 균열의 발생이 최대한 억제되고 밀실한 콘크리트를 시공해야 한다. 이러한 경우 플라이애시나 고로슬래그등의 결합재의 이용과 수지에 의한 표면피복과 같은 대응조치가 고려되고 있다. 한편 수지는 내용년수가 시멘트 콘크리트에 비해 대단히 짧기 때문에 열화후 보수가 필요하다는 결점이 있다.

화학적 부식환경에 있는 콘크리트 구조물의 내구성은 오래전의 문제임에도 불구하고 체계적인 연구가 아직도 미흡하다. 화학적 부식환경의 종류, 속도, 방식재료, 공법에 따라 다양한 대책이 사용되기 때문에 체계적인 검토가 필요하다.

방식대책으로서 재료자체의 연구는 종래에 다양하게 이루어 졌으나 실구조물에 적용할 경우 내구성에 관한 연구는 거의 전무한 실정이다. 그러나 다른 원인에 의한 열화와 마찬가지로 화학적 부식에 의한 콘크리트 구조물의 열화도 재료 자체의 내구성 만으로 결정되는 것은 아니고 설계, 시공, 시공후의 사용환경조건등이 복합적으로 나타나 결정되어 진다.

현재 화학적 부식환경에 있는 콘크리트 구조물의 내구성과 구조물에 방식재료를 적용했을 경우의 내구성을 정확히 예측하기란 어렵다. 많은 경우 시행착오적인 방식대책을 선정하여 행하고 있는 실정이다. 향후 경제적인 방식재료의 개발, 보다 신뢰성을 높힐 수 있는 시공법의 개발, 실구조물에 적용할 경우 내구성의 예측기법의 개발이 요망된다. ◙

참고문헌

1. 水上國男, "コンクリート 構造物の 耐久性 シリーズ, 化學的 腐食", 技報堂出版, 1986. 4.
2. 坂井悅郎, "コンクリート 構造物の 耐久性上の 問題點とその 對策 -化學的 腐食 -", コンクリート 工學, Vol. 33, No. 2, 1995. 2, pp. 66~72.
3. 小林 一輔, "コンクリート 構造物の 早期劣化と 耐久性 診斷", 森北出版, 1991.
4. 심종성, 윤재환, 정재동, 윤우현, 김문한, "콘크리트 구조물의 성능저하와 내구성", 콘크리트학회지, Vol. 4, No. 1, 1992. 3, pp. 5~42.
5. 한국전력공사 전력연구원, "콘크리트 구조물의 열화에 관한 연구", 1996. 10.
6. 한국전력공사 전력연구원, "원전 콘크리트 구조물의 잔존수명 예측에 관한 연구", 2001. 2.
7. James R. Clifton, " Predicting the Remaining Service Life of Concrete", NIST, 1991. 11.
8. James R. Clifton, James M. Pommersheim, "Sulfate Attack of Cementitious Materials Volumetric Relations and Expansions", 1994.
9. K.Torii, K. Taniguchi, M. Kawamura, "Sulfate Resistance of High Fly Ash Content Concrete", Cement & Concrete Research, Vol. 25, No. 4, 1995, pp. 759~768.
10. Fikret Turker, Fevziye Akoz, Sema Koral, Nabi Yuzer, "Effects of Magnesium Sulfate Concentration on the Sulfate Resistance of Mortars with and without Silica Fume", Cement & Concrete Research, Vol. 27, No. 2., 1997, pp. 205~214.

알립니다 · · · · · · · · · ·

학회 홈페이지(http://www.kci.or.kr)가 개편되었습니다.
개편된 홈페이지에서 반드시 개인 회원정보 확인 및 새로운 아이디를 신청하여 주시기 바랍니다. 회원정보 확인 및 아이디 신청은 본 학회 정회원 및 신입회원만이 가능하며 성명 및 주민등록번호를 기입하신 후 확인하여 주시기 바랍니다