화학적 침식을 중심으로 한 콘크리트의 복합성능저하

Combined Deterioration of Concrete Durability with Respect to Chemical Attack

이승태* *Seung-Tae Lee*
김종필** *Jong-Pil Kim*
정호섭*** *Ho-Seop Jung*

1. 머리말

콘크리트구조물의 공용수명에 영향을 미치는 요인은 크게 설계 및 시공, 하중, 재료, 배합 및 유지관리요인으로 나눌 수 있다. 특히, 재료 및 배합요인은 콘크리트구조물의 내구성능 및 내구수명에 지배적으로 영향을 미치며, 성능저하 정도에 따라 보수·보강 비용도 막대하게 지출될 뿐만 아니라 사용자의 안전과도 직결되는 매우 중요한 인자이다.

콘크리트의 내구성능을 저하시키는 요인으로는 대기 중 CO_2 가스 침투로 인한 콘크리트의 탄산화, 해양환경 하에서의 염화물 침투 및 확산에 의한 철근부식, 기온저하에 의한 동해 및 유해이온 반응에 의한 화학적 침식 등이 있다. 이와 같이 콘크리트 구조물이 내구성 저하요인에 노출될 경우 설계시 고려된 구조물의 내력은 저하되며, 균열 및 박리가 발생하여 사용수명이 단축되는 심각한 문제점에 직면하게 된다.

특히, 여러 성능저하 요인 중 콘크리트가 화학적 침식을 받는 환경에 접할 경우(SO_4^{2-}, Mg^{2+}, Cl^-, 해수 등) 침식정도는 다른 내구성 저하요인에 비하여 상대적으로 크기 때문에 콘크리트 내부조직에서 발생하는 연화(softening), 팽창(expansion), 박리(delamination) 등과 같은 성능저하 현상이 나타나며, 이러한 현상은 다른 내구 성능저하를 가속화 시키는 중요 인자로 작용하게 된다. 이와 같은 이유로 선진국에서는 화학적 침식에 의한 콘크리트의 내구성 저하 문제를 심각하게 인식하고 관련 기준 및 시방서 제정에 많은 노력을 기울이고 있으며, 장기실험 및 잔존수명 예측을 위한 수치모델화 연구를 국가적인 차원에서 지원하고 있다.

본 고에서는 여러 내구성 저하 요인 중 화학적 침식을 중심으로 고찰하기로 한다. 특히 콘크리트에 심각한 성능저하를 유발하는 SO_4^{2-}, 해수환경에서 발생하는 다른 내구성 저하요인과의 복합적인 성능저하에 대하여 중점적으로 기술하기로 한다.

* 정회원, 군산대학교 토목공학과 조교수
stlee@kunsan.ac.kr
** 정회원, 부천대학 토목과 교수
*** 정회원, (주)세일콘 연구소 소장

2. 환경별 콘크리트의 화학적 침식

2.1 SO_4^{2-}의 단일요인에 의한 화학적 침식

콘크리트가 일정 농도 이상의 SO_4^{2-} 이온이 함유된 환경에 노출되면 외부로부터 유입되는 SO_4^{2-} 이온의 침식작용으로 인하여 식 (1)과 같이 에트린자이트가 생성되며, 콘크리트의 팽창균열을 유발하게 된다. 또한 수산화칼슘($Ca(OH)_2$)은 식 (2)와 같이 SO_4^{2-} 이온과 반응하여 석고($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)를 생성하게 되어 콘크리트의 강도손실 및 연화작용을 유발한다.

특히 콘크리트중 ITZ(interfacial transition zone)에서 석고가 생성되면 체적팽창이 ITZ의 제한공간을 초과하게 되어 콘크리트 조직이 갑작스런 붕괴를 일으키기도 한다[5, 7].

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + 3(CaSO_4 \cdot 2H_2O) + 26H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O \quad (1)$$

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

2.2 SO_4^{2-} 및 Cl^-의 공존환경 혹은 해수에 의한 화학적 침식

해수와 같이 SO_4^{2-}이온 및 Cl^-이온이 공존하는 환경에 콘크리트 구조물이 노출될 경우, 콘크리트는 SO_4^{2-} 및 Cl^-이온에 의한 화학적 침식을 받으면서 동시에 Cl^-의 침투, 확산에 의한 염해를 입게 된다. 특히, Cl^-이온이 콘크리트 수화물과 반응하게 되면 프리델 염분(friedel's salt) 및 calcium oxychloride를 생성하게 되며, 전자는 콘크리트의 성능에 거의 무해한 반면 후자는 콘크리트의 팽창을 유발하는 화학적 침식 물질로 분류된다. 그 각각의 반응식은 다음 (3) 및 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$3Ca(OH)_2 + CaCl_2 + 12H_2O \rightarrow 3CaO \cdot CaCl_2 \cdot 15H_2O \quad (3)$$

$$Ca(OH)_2 + 3CaO \cdot Al_2O_3 + 2NaCl + 10H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O + 2NaOH \quad (4)$$

그러나 연구자들에 따르면, 해수환경과 같이 SO_4^{2-}이온과 Cl^-이온이 공존하는 환경에서는 화학적 침식의 완화효과(mitigation effect)가 발생한다고 한다[1, 2]. 따라서 해양환경에서는 화학적 침식에 의한 성능저하 보다는 Cl^-이온의 침투확산에 의한 염해가 더 중요한 내구성 저하요인이라고 할 수 있다.

3. 화학적 침식과 관련한 콘크리트의 복합적 성능저하

콘크리트의 복합적 성능저하 메커니즘을 명확하게 규명하는 것은 매우 어렵다. 그 이유는 콘크리트가 노출된 환경, 배합, 사용재료, 시공방법, 양생조건 등에 따라 콘크리트 단일 내구성 요인과 관련한 성능저하 메커니즘도 달라지기 때문에 두 종류 이상의 내구성 저하요인에 노출된 콘크리트에 대한 성능 및 수명해석은 그만큼 더 어려워지며 신뢰성도 낮을 수 밖에 없기 때문이다. 그러나 두 종류 이상의 내구성 저하요인에 노출될 경우 내구성 저하의 지배요인에 대하여 고찰할 필요성이 있다. 특히, 화학적 침식과 관련한 복합적 성능저하에 대한 연구는 전 세계적으로 많지 않은 실정이며, 대표적 메커니즘도 제안되지 않고 있는 실정이다. 그러나 주지하다시피 콘크리트의 화학적 침식은 외부 유해이온의 반응도 및 종류에 따라 성능저하도(degree of deterioration)가 달라진다. 즉, through-solution 반응(예, ettringite, thaumasite) 및 topochemical 반응(gypsum, M-S-H)은 다른 성능저하 요인에 의한 콘크리트의 내구성 저하도를 결정하게 된다.

본 장에서는 콘크리트의 화학적 침식에 의한 성능저하가 포함된 복합적 성능저하 메커니즘을 간단하게 서술하고자 한다.

3.1 화학적 침식과 동해

먼저 화학적 침식과 동해의 조건에 노출된 콘크리트 구조물의 경우, 초기재령에서 화학적 침식에 의한 열화보다 동해에 의한 콘크리트 조직구조의 변형이 우선 발생할 수 있다. 이러한 구조물은 초기동해로 인하여 공극크기 및 공극량의 증가로 인하여 외부로부터 유해한 이온의 침투 및 확산이 보다 더 쉬워진다. 또한 동해를 받는 저온의 환경에 콘크리트구조물이 노출될 경우, 화학적 침식에 의한 반응생성물인 thaumasite의 생성도 용이해지며, 그 반응식은 다음 식 (5)와 같다. 이 반응생성물에 의하여 콘크리트는 강도저하, 중량감소, 공극량 증대 등의 성능저하 현상이 발생하게 되며, 이들은 다시 동해에 의한 성능저하를 가속화시키는 원인이 된다[5, 8, 9]<사진 1>.

$$3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O + 2(CaSO_4 \cdot 2H_2O) + CaCO_3 + CO_2 + 23H_2O \rightarrow 2Ca_3[Si(OH)](CO_3)(SO_4) \cdot 12H_2O \quad (5)$$

3.2 화학적 침식과 염해

콘크리트 중으로 침투하여 성능저하를 일으키는 유해이온의 확산거동은 mass transport 이론을 바탕으로 시간 간격을 고려한 Fick's law에 의하여 확산계수를 추정하는 연구가 대부분이다.

$$C(x,t) = C_0[1 - erf(\frac{x}{\sqrt{4D_0t}})] \quad (6)$$

여기서, C_0 = 표면 이온량, x= 표면으로부터의 거리,
erf = 오차함수.

현재까지 염해와 관련한 콘크리트중 염소이온 확산특성 연구는 염소이온의 고정화 능력을 제외하면 이온의 화학반응을 단순히 물리적 현상만으로 접근하였기 때문에 화학적 침식이 발생하는 콘크리트 구조물일 경우(예: 해양 콘크리트, 지하 콘크리트) 성능저하 정도 및 형태가 다소 차이가 날 수 있다. 실제로 콘크리트 중으로 침투하는 이온의 확산계수 추정에 대한 연구는 반복적 실험과 신뢰성 검토를 통하여 기준이온의 확산계수에 대한 상대적 비로써 설정되는 경우가 대부분이다. 그러나 유해이온이 콘크리트 내부로 확산될 경우, 물리적인 확산뿐만 아니라 화학적 침식을 수반하게 되므로 이온에 의한 콘크리트의 성능저하 메커니즘은 매우 복잡하게 된다. 따라서 콘크리트의 침식과 관련된 이온의 화학반응성(chemical reactivity)을 고려하지 않으면 콘크리트 성능 및 잔존수명에 대한 예측을 논리적으로 수치화하기 어려울 것이다. 화학적 침식을 일으키는 유해이온의 물리/화학적 융합거동에 의한 수화물질의 손실량 및 확산을 고려하기 위한 1계반응방정식은 Crank[3]의 모델을 근거로 하여 다음 식 (7)과 같이 설정할 수 있다<사진 2>.

사진 1. 동해 후 화학적 침식를 받은 콘크리트구조물의 복합적 성능저하

사진 2. 해수의 화학적 침식 및 염해를 받은 콘크리트구조물의 복합적 성능저하

$$\frac{\partial U}{\partial T} = D\frac{\partial^2 U}{\partial X^2} - kU \qquad (7)$$

여기서, U = 이온 농도, D = 확산계수, k = 이온의 반응속도

특히, 화학적 침식을 받는 환경에 노출된 콘크리트중 염소이온의 확산계수(D)는 콘크리트 조직내부에 존재하는 액상뿐만 아니라 고상의 화학반응에 의존적인 이중효과(coupled effect)에 의하여 결정된다. 그 적용방정식을 식 (8)과 같이 나타낼 수 있다[6].

$$\frac{\partial(\theta_s C_{is})}{\partial t} + \frac{\partial(\theta C_i)}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x}\left(\theta D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} + \theta \frac{D_i z_i F}{RT} C_i \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \theta D_i C_i \frac{\partial \ln \nu_i}{\partial x} - C_i V_x\right) = 0 \qquad (8)$$

여기서, θ_s = 고상의 수화물량, C_i = 이온 i의 액상농도,
C_{is} = 이온 i의 고상농도, θ = pore solution의 양,
D_i = 확산계수, z_i = 평형상수, F = 패러데이상수,
R = 이상기체상수, T = 절대온도, Ψ = 전기장세기,
ν_i = 화학적 활동계수, V_x = 유체속도

궁극적으로 화학적 침식을 받는 콘크리트 구조물의 성능저하는 염소이온 확산계수를 증가시키는 결과를 초래하게 되며, 철근부식 개시시기가 짧아지게 되어 콘크리트의 내구수명을 단축시키는 결과를 초래하게 된다<그림 1>.

4. 맺음말

앞서 언급하였듯이 콘크리트구조물의 성능저하는 단일 요인에 의한 것보다는 두 개 이상의 성능저하 요인이 복합적으로 작용하는 경우가 지배적이다. 그러나 현재까지의 연구경향에 따르면, 콘크리트의 성능저하 및 수명예측에 관한 연구는 단일 성능저하 요인만을 고려하여 해석하는 경우가 대부분이다. 이는 해석상의 어려움 및 관련 데이터의 부족에 기인한 탓이다. 그러나 콘크리트구조물의 내구수명을 정확하게 해석하고 이에 알맞은 합리적인 내구성 설계시스템을 확립하기 위해서는 실구조물에 작용하는 복합적 성능저하에 대한 이해 및 광범위한 지식이 필수불가결의 요소라고 할 수 있다.

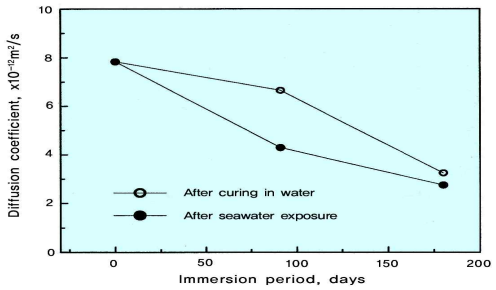

그림 1. 해수의 화학적 침식을 받은 콘크리트의 염소이온 확산계수(OPC, w/b=0.45)[4]

참고문헌

1. Lea, F. M., The Chemistry of Cement and Concrete, 3rd Edition, Edward Arnold Publishers, London, 1970, pp. 442.
2. Al-Amoudi, O. S. B., Maslehuddin, M., and Abdul-Al, Y. A. B., Role of chloride ions on expansion and strength reduction in plain and blended cements in sulfate environments, Construction and Building Materials, 1995, Vol. 9, No. 1, pp. 25 ~ 33.
3. Crank, J., The mathematics of diffusion, Clarendon, Oxford, UK, 1956.
4. 이승태, 해수침식을 받은 시멘트 경화체의 성능저하 및 내구성 평가, 한양대학교, 박사학위논문, 2003.
5. Brown, P. and Hooton, R. D., Ettringite and Thaumasite Formation in Laboratory Concretes Prepared Using Sulfate-Resisting Cements, Cement and Concrete Research, 2002, Vol. 24, pp. 361 ~ 370.
6. Andrade C., Calculation of chloride diffusion coefficient in concrete from ionic migration measurement, Cement and Concrete Research. 1993, Vol. 23. No. 3, pp. 724 ~ 742.
7. Mehta, P. K., Mechanism of Sulfate Attack on Portland Cement - Another Look, Cement and Concrete Research, 1983, Vol. 13, pp. 401 ~ 406.
8. 今野竜也, 阿波稔, 庄谷征美, 月永洋一, 凍結融解作用を受コンクリートの鹽化物浸透性と鐵筋腐食, コンクリート工學年次論文集, 2007, Vol. 29, No. 1, pp. 1137 ~ 1142.
9. 기명식, 백동일, 최강석, 동결융해와 황산염의 복합작용을 받는 부순모래 모르타르의 기초 특성 평가, 한국해양공학회지, 2009, Vol. 23, No. 5, pp. 54 ~ 60.

담당 편집위원 :
권기주(한국전력공사) *kyeunkjoo@kepco.co.kr*