

콘크리트에 대한 염화물이온 침투예측모델

A Model for the Prediction of Chloride Ions Intrusion into Concrete

여경윤* 김은겸** 신치범*** 조원일****
Yeau, Kyong Yun Kim, Eun Kyum Shin, Chee Burm Cho, Won Il

Abstract

In order to predict the onset of the corrosion of steel bars in the concrete, a mathematical model including the diffusion of chloride ion in aqueous phase of pores, the adsorption and desorption of chloride ions to and from the surface of solid phase of concrete, and the chemical reaction of chloride ions with solid phase was established. Finite element method was employed to carry out numerical analysis.

The chlorides penetrating through the wall of concrete structure from the external environment and the chlorides contained in the concrete admixture were confirmed to be two important factors to determine the onset of corrosion of steel bars.

1. 서 론

콘크리트 구조물은 일반적인 환경하에서는 긴 수명을 가지는 것으로 알려져 있다. 그러나 여러 가지 물리적, 화학적 요인에 의하여 그 수명은 단축될 수 있다. 콘크리트 내부의 철근은 수분이나 산소가 존재함에도 불구하고 콘크리트의 강한 알칼리성(pH \approx 13)환경에 의해 철근 표면에 얇은 산화피막을 형성함으로써 부식하지 않는다. 그러나, 콘크리트 세공내의 자유수에 녹아 있는 염화물이온 농도가 콘크리트 무게의 0.05%를 초과하는 경우에는 콘크리트의 pH가 11.5보다 높은 값을 가지더라도 철근 표면의 보호피막이 파괴되어 철근의 부식이 시작되는 것으로 보고되고 있다.⁽¹⁾ 철근이 부식하면 철의 산

* 정희원, 서울산업대학교 토목공학과 석사과정

** 정희원, 서울산업대학교 토목공학과 교수

*** 정희원, 아주대학교 화학공학과 조교수

**** 정희원, 한국과학기술연구원 책임연구원

화상태에 따라 부피가 최고 6배까지 팽창하게 되어 콘크리트에 균열을 발생시키는 요인이 되며, 콘크리트에 발생된 균열은 수분, 산소, 염화물이온 등의 유입을 촉진시켜 콘크리트 구조물의 열화를 가속시키게 된다.

최근에는 해양구조물 건설 빈도의 증가, 하천사 고갈에 의한 해사 사용의 증가 및 콘크리트 혼화제 또는 동결기의 제빙을 위하여 사용하는 염화칼슘 등에 의해 콘크리트 구조물의 철근발청에 의한 열화 현상은 사회적인 문제로 부각되고 있다.

본 연구에서는 콘크리트 제조 당시부터 모래나 혼화제 등으로부터 유입되는 混入鹽分 및 외부로부터 침투하여 들어오는 侵入鹽分에 대하여 콘크리트 내부에서의 염화물이동현상 등 그 거동을 추적할 수 있는 수학적 모델을 제시한다. 이 모델에는 콘크리트 세공내의 수용액상(aqueous phase)에서의 염소이온의 확산과 염소이온의 콘크리트 고체상(solid phase)으로의 흡착, 탈착 및 화학반응 등의 현상을 포함한다. 수치해석에는 유한요소법을 사용하였으며, 이들의 수치해석 결과, 철근의 부식 발생시기의 예측 및 콘크리트에 대한 염화물이온 허용치 설정 등에 참고가 되는 자료를 제시한다.

2. 수학적 모델

2.1 해석대상 모델

해석 대상 모델은 그림 1에 나타난 바와 같다. 주철근의 배치위치는 콘크리트 표면으로부터 5cm 깊이에 위치하는 것으로 가정하였으며, 콘크리트 구조물 표면으로부터 5cm 깊이의 3개 지점 A, B, C에 대하여 시간의 경과에 따른 염화물이온 농도의 변화를 추적하였다. 각 지점에서의 염화물이온의 농도가 콘크리트 중량 대비 0.05%에 도달하는 시기를 각 지점에서의 부식발생시점으로 간주하였다.

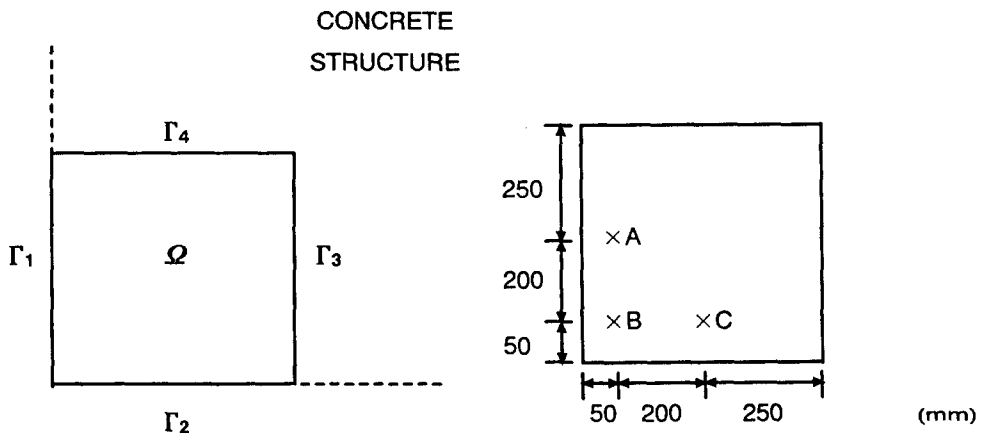


그림 1 (a) Problem domain and boundaries and (b) dimensions of problem domain

2.2 지배방정식

콘크리트 세공내의 수용액상에 존재하는 염화물이온은 주된 시멘트 수화물인 C-S-H에 의하여 시멘트의 고체상 표면에 흡착되며, 시멘트의 C_3A 또는 C_4AF 등과 같은 성분들과 반응하여 Friedel염을 형성한다. 이와 같은 흡착과 반응이라는 두 과정을 거쳐 수용액상의 염소이온은 시멘트의 고체상에

물리적 또는 화학적으로 흡착한다. 고체상에 존재하는 일부의 염소이온은 탈착되어 수용액에 용해되며, 이러한 과정을 통하여 수용액상의 염소이온과 고체상의 염소이온은 평형상태에 도달하려고 하는 경향성을 가지게 된다. 따라서, 염소이온이 고체상에 고정되는 순수한 속도는 수용액상의 염소이온의 흡착 및 반응속도와 고체상의 염소이온의 탈착속도의 차이이며 식으로 표현하면 다음과 같다.^[2,3]

$$r = k_a f [Cl^-(aq)] (Cl^-(s))_{sat} - [Cl^-(s)] - \frac{K_a}{K_{eq}} [Cl^-(s)] \quad (1)$$

여기서, r : 염소이온이 고체상에 고정되는 속도(mol/m³s)
 k_a : 흡착상수(m³/s mol)
 ϵ : 콘크리트 공극률
 f : 물로 채워진 세공율
 $[Cl^-(aq)]$: 수용액상의 염소이온의 농도(mol/m³)
 $[Cl^-(s)]_{sat}$: 고체상의 염소이온의 포화농도(mol/m³)
 $[Cl^-(s)]$: 고체상의 염소이온 농도(mol/m³)
 K_{eq} : 염소이온의 흡착평형상수(m³/mol)

이 때 $Cl^-(aq)$ 와 $Cl^-(s)$ 에 대한 물질수지식은 다음의 미분방정식으로 표현된다.⁽²⁾

$$\frac{d(\epsilon f [Cl^-(aq)])}{dt} = \nabla^2 (D_{e,Cl^-} [Cl^-(aq)]) - r \quad \text{in } \Omega \quad (2)$$

$$\frac{d[Cl^-(s)]}{dt} = r \quad \text{in } \Omega \quad (3)$$

여기서, D_{e,Cl^-} : 염소이온의 유효확산계수(m²/s)

2.3 경계조건 및 초기조건

그림 1 에 나타낸 각 경계에 적용한 경계조건은 다음과 같다.

$$[Cl^-(aq)] = [Cl^-(aq)]_1 \quad \text{at } \Gamma_1 \quad (4)$$

$$[Cl^-(aq)] = [Cl^-(aq)]_2 \quad \text{at } \Gamma_2 \quad (5)$$

$$\frac{d[Cl^-(aq)]}{dn} = 0 \quad \text{at } \Gamma_3 \quad (6)$$

$$\frac{d[Cl^-(aq)]}{dn} = 0 \quad \text{at } \Gamma_4 \quad (7)$$

여기서, 경계조건 (4), (5)는 염화물이온농도의 값이 Γ_1 과 Γ_2 에서 각각 $[Cl^-(aq)]_1$ 과 $[Cl^-(aq)]_2$ 의 값으로 일정함을 나타내며, 이 값들은 구조물이 위치한 외부환경에 의하여 결정된다. 경계조건 (6), (7)은 Γ_3 과 Γ_4 를 통과하는 염소이온의 이동이 없음을 의미한다.

이 때 적용된 초기조건은 다음과 같다.

$$[Cl^-(aq)] = [Cl^-(aq)]_m \quad \text{at} \quad t = 0 \quad (8)$$

$$[Cl^-(s)] = [Cl^-(s)]_m \quad \text{at} \quad t = 0 \quad (9)$$

여기서, $[Cl^-(aq)]_m$ 과 $[Cl^-(s)]_m$ 은 콘크리트 제조 당시 콘크리트에 함유된 수용액상과 고체상의 염화물이온농도를 각각 나타낸다.

본 연구에서는 Γ_1 에서 염소이온농도를 콘크리트 중량대비 0.22%로, Γ_2 에서는 0.10%로 정하였으며, 초기조건으로는 모래에 염분이 전혀 함유되지 않은 경우와 0.3%의 염분을 함유한 모래를 사용한 두 가지 경우를 고려하였다.

3. 수치해석 방법

본 연구에서 설정한 수학적 모델은 비선형 (nonlinear), 비정상(unsteady) 시스템이며, 해석에는 predictor-multicorrector 방법⁽⁴⁾에 근거한 유한요소법을 채택하였다. 그림 2는 해석에 사용된 유한요소 mesh이다. Mesh에는 모두 1024개의 bilinear quadrilateral element (1089 nodes)가 사용되었다. 계산은 HP715/50 workstation에서 수행하였으며, 한 time-step을 계산하는데 걸리는 CPU time은 3초였다.

또한, 해석에 사용된 파라미터값은 참고문헌⁽²⁾의 값을 사용하였으며, 이들은 표 1에 나타낸 바와 같다.

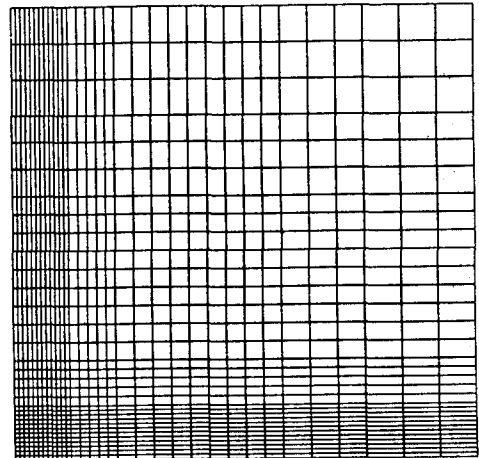


그림 2 Finite element mesh used

표 1 Parameters used in calculations

| Parameter | Value |
|----------------|-----------------------------------|
| ϵ | 0.106 |
| f | 1 |
| D_s | $8 \times 10^{-12} (m^2/s)$ |
| K_s | $1 \times 10^3 (m^3/mol \cdot s)$ |
| $[Cl(s)]_{ss}$ | 214 (mol/m ³) |
| K_{eq} | $1.64 \times 10^3 (m^3/mol)$ |

4. 결과 및 토의

그림 3은 콘크리트에 염화물이온이 전혀 함유되지 않고, 오직 콘크리트 표면을 통하여 침투해 들어오는 침입염분의 경우에 대해 A, B, C 3개 지점에서의 수용액상과 고체상의 염화물농도에 대한 시간경과의 변화를 나타낸 것이다. 일반적으로 수용액상의 염화물이온농도는 콘크리트 중량대비 0.05%에

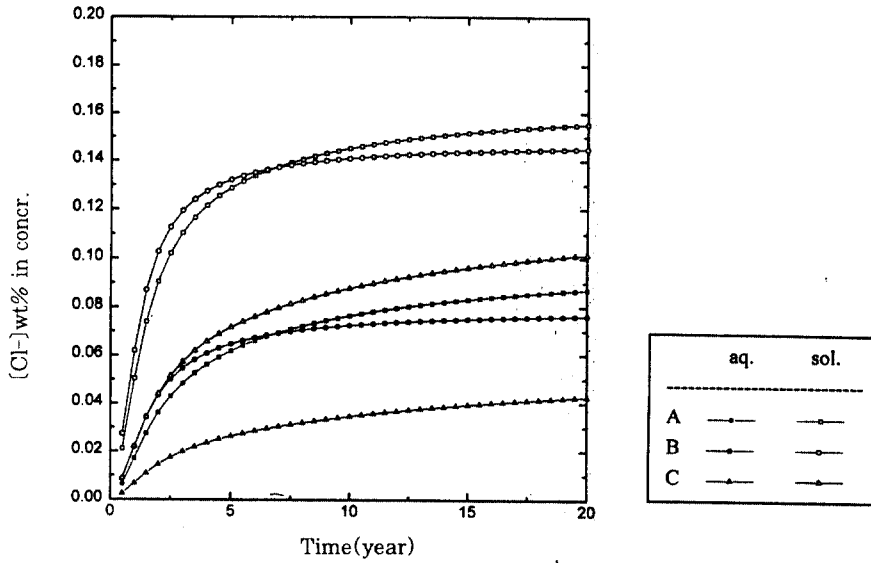


그림 3 Variation of Cl⁻ concentration with time for the case without initial presence of Cl⁻

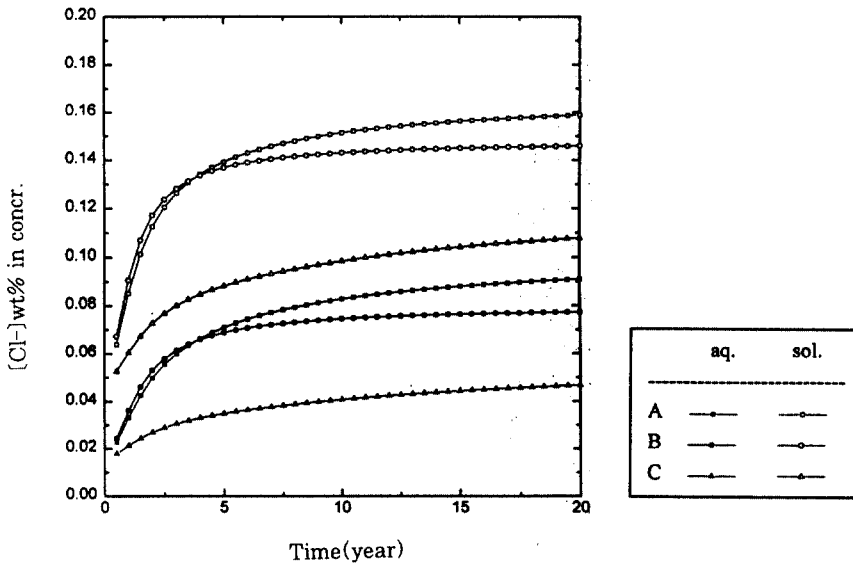


그림 4 Variation of Cl⁻ concentration with time for the case without initial presence of Cl⁻

도달하면 철근의 부식이 시작되는 바, 이 농도에 도달하는 데는 B지점은 약 2.5년, A지점은 약 3년이 소요되며, C지점은 20년 이상이 걸린다.

그러므로 콘크리트내의 철근부식이 시작되는데 소요되는 시간은 콘크리트 구조물이 처한 외부의 환경에 좌우됨을 확인할 수 있다.

그림 4는 0.3%의 염분을 함유한 해사를 사용한 경우 A, B, C지점에서의 염화물이온 농도의 이력

을 나타낸 것이다. A, B지점 모두 수용액상의 염화물이온농도는 0.05wt%의 값에 약 2년 후에 도달되어 해사를 사용하지 않은 경우보다 빨리 철근의 부식이 시작되며, C지점의 경우는 20년 이상 경과 후에 염화물이온 허용치를 초과하게 됨을 알 수 있다.

그림 3과 그림 4의 두가지 경우에 대하여 검토한 결과 콘크리트 구조물의 외벽으로부터 유입되는 염소이온의 구조물 표면에서의 농도가 철근부식을 일으키는 주된 변수이며, 콘크리트 재료에 혼입되는 염소이온의 양 또한 철근부식에 매우 중요한 인자로 작용할 수 있음을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. P.K.Mehta and P.J.M. Monterio, "Concrete: Properties, and Materials," 2nd ed., Prentice-Hall, 1993.
2. V.G.Papadakis, M.N.Fardis and C.G.Vayenas, "Physicochemical Processes and Mathematical Modeling of Concrete Chlorination," Chem. Eng. Sci., Vol.51, No.4, 1996. pp.505-513
3. C.J. Pereira and L.L. Hegedus, "Diffusion and Reaction of Chloride Ions in Porous Concrete," Proc. of 8th Int. Symp. of Chem. Rxn. Eng., Edinburgh, 1984.
4. T.J.R. Hughes, K.S. Pister, and R.L. Taylor, "Implicit-Explicit Finite Elements in Nonlinear Transient Analysis," Comput. Meth. Appl. Mech. Eng., Vol.17118, 1979. pp.159-182