

해양 콘크리트 구조물의 염소이온 침투 해석

- 개발된 프로그램의 적용 중심으로 -

Analysis of Chloride Ion Penetration of Marine Concrete Structure

- Part II. Application of Analysis Program -

한상훈¹

Sang Hun Han¹

1. 서 론

염소이온 확산해석을 실제 구조물에 대해서 수행하기 위해서는 여러 변수들에 대한 값들이 필요하다. 이러한 변수들에 대한 값들은 적용 배합에 대한 실험을 통해 직접 측정할 수도 있지만 설계단계에서 염해에 의한 내구성을 평가를 위해 실험을 수행하기가 실용적인 관점에서 매우 어렵다. 또한, 염소이온 확산에 대한 실험은 그 값의 편차가 크기 때문에 다년간 숙련된 연구자가 실험하지 않을 경우에는 실제값과 차이가 큰 값을 측정할 수도 있다. 이러한 이유로 염소이온 확산해석에 사용되는 변수들에 대한 일반 모델식들이 제시되고 있으나 이 모델식들을 제시하기 위해 사용된 실험값들의 숫자가 제한적이고 그 실험 기기에 의한 오차가 존재하기 때문에 설계기준 등에서 인정된 모델식은 아직 없다.

모델링에서 가장 중요한 수치해석변수는 확산 계수이고 그 값은 상대습도, 양생온도, 재령에 따라 변화한다. 또한 염소이온의 고정화는 시멘트의 C₃A 성분에게 영향을 받는다. 이러한 영향들을 수치해석에서 모델링하고자 하였다.

이 연구에서는 Part I 논문에서 개발된 해석 프로그램의 실제 적용성을 파악하기 위해 그 해석변수들에 대한 일반화 모델식을 제시하고 그 변수들의 변화에 따른 염소이온 확산깊이의 변화를 고찰하였다.

2. 수치해석 변수들

2.1 확산계수

앞선 논문에서 다음과 같은 확산방정식을 제시하였다.

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} = \frac{D_c}{1 + \frac{I}{\omega_{e,sm}} \frac{\partial C_b}{\partial C_f}} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C_f}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial C_f}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial C_f}{\partial z} \right) \right] \quad (1)$$

여기서, C_f : 단위공극용액 부피당 자유 염소이온의 농도 (kg/m³)

D_c : 확산계수 (m²/s)

$\omega_{e,sm}$: 단위콘크리트 부피당 유효증발가능 수량(포화상태) (m³/m³)

C_b : 단위 콘크리트부피당 고정 염소이온의 농도 (kg/m³)

식 (1)의 확산계수는 양생온도, 재령, 상대습도에 따라서 변하고 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다(Saetta et al, 1993; 김진근 et al, 1997).

$$D_c = D_{c,ref} F_1(h) F_2(T) F_3(t) \quad (2)$$

¹ 한국해양연구원 연안·항만공학연구본부 (Coastal and Harbor Engineering Laboratory, Korea Ocean Research and Development Institute, Ansan, 425-744, Korea)

$$F_1(h) = \gamma + (1-\gamma) \left\{ \frac{1}{1 + \left(\frac{1-h}{1-h_c} \right)^n} \right\} \quad (3)$$

$$F_2(T) = \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (4)$$

$$F_3(t) = \beta + (1-\beta) \left(\frac{t_{28}}{t} \right)^{0.5} \quad (5)$$

여기서, $D_{c,ref}$: 재령 28일, 상대습도 100%, 양생온도

T_{ref} 에서의 확산계수 (m^2/s)

h : 콘크리트의 상대습도

h_c : $F_1(h)$ 가 최대값과 최소값의 중앙에 있을 때의 상대습도

γ, n : 상수

E : 결보기 활성화에너지 (J/mol)

R : 가스상수 ($= 8.3144 J/K \cdot mol$)

T_{ref} : 표준온도 (Kelvin)

T : 양생온도 (Kelvin)

t : 재령

β : 상수

본 논문에서는 포화된 상태에서의 콘크리트에 대해서만 다루므로 $F_1(h)$ 의 값을 1로 가정할 수 있다. 결보기 활성화에너지는 다음과 같은 식으로 계산될 수 있다(한상훈 et al, 2000).

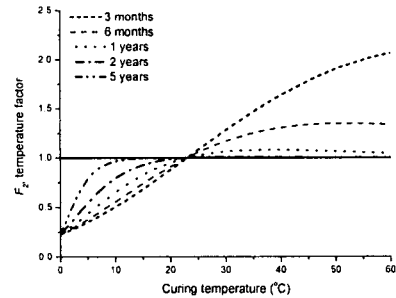
$$E = E_o e^{-at} \quad (6)$$

$$E_o = 42,830 - 43(T_i - 273) \quad (7)$$

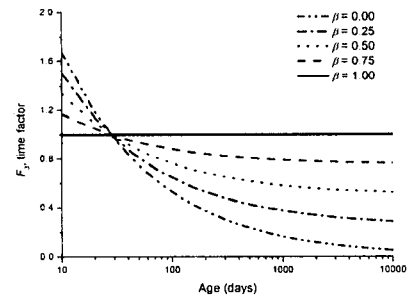
$$a = 0.00017(T_i - 273) \quad (8)$$

양생온도와 재령에 따른 $F_2(T)$ 와 $F_3(t)$ 의 변화는 Fig. 1에 자세히 나타나 있다. Fig. 1(b)에 나타난 바와 같이 6개월이하의 재령에서는 양생온도가 확산 계수에 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 그러나, 재령

이 경과하면 양생온도가 확산계수에 미치는 영향은 현저히 줄어든다. 예를들어, 재령이 1년이상이고 양생온도가 20 °C 이상이면 $F_2(T)$ 값의 변화는 0.9에서 1.1 미만이다. 식 (5)의 β 는 0에서 1사이의 값으로 시멘트의 종류와 물-시멘트비에 따라 변한다. 낮은 물-시멘트비를 가진 콘리트나 조강 시멘트를 사용한 경우에는 1에 근접한 값을, 높은 물-시멘트비를 가진 콘리트에는 작은 값을 사용한다. 이것은 물-시멘트비가 낮을수록 빠른 수화반응으로 인해 28일 이후의 콘크리트의 재료성질이 거의 일정하게 되고 확산



(a) 양생온도



(b) 재령

Fig. 1. 확산계수에 대한 영향인자들.

계수도 재령에 따라 거의 변화하지 않게 되는 것이다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 β 값이 0.5 인 경우에는 재령이 30년정도 경과하면 확산계수가 0.5 배정도로 감소한다.

식 (2)에서 결정되지 않은 변수는 $D_{c,ref}$ 이다. 확산계수는 여러 영향인자에 의해 변화하지만 가장 지배적인 영향을 미치는 것이 물-시멘트비이다. 물-시멘트비에 따른 염소이온 확산계수를 예측하는 식은 Papadakis et al(1996), Stewart & Rosowsky(1998), Hobbs(1998) 등에 의해서 제안되었지만 근래에 들어

추천되는 식은 Papadakis 등이 제안한 다음과 같은 식이다.

$$D_{c,ref,\infty} = D_{H_2O} 0.15 \frac{1 + \rho_c \frac{w}{c}}{1 + \rho_c \frac{w}{c} + \frac{\rho_c a}{\rho_a c}} \left(\frac{\rho_c \frac{w}{c} - 0.85}{1 + \rho_c \frac{w}{c}} \right)^3 \quad (9)$$

여기서, D_{H_2O} : 무한용액에서의 염소 확산계수
(염화나트륨 $1.6 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$)

c : 단위시멘트량 (kg/m^3)

w : 단위수량 (kg/m^3)

a : 단위골재량 (kg/m^3)

ρ_c : 시멘트의 밀도 (kg/m^3)

ρ_a : 골재의 밀도 (kg/m^3)

식 (9)의 확산계수는 재령 28일의 값을 예측하는 것이 아니라 장기재령에서의 확산계수를 예측하고 있다. 따라서, 식 (5)의 재령보정계수는 이에 맞추어서 수정되어야 할 것이다. 식 (9)의 물-시멘트비는 다음과 같은 실린더 공시체의 압축강도 식에서도 얻을 수 있다.

$$\frac{w}{c} = \frac{27}{f'_c + 13.5} \quad (10)$$

여기서, f'_c : 실린더 공시체에 대한 압축강도(MPa)
Fig. 2는 물-시멘트비와 골재량에 따른 확산계수의 변화를 나타내고 있다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 물-시멘트비가 증가하면 확산계수는 선형적으로 증가함을 알 수 있고 골재량의 증가는 확산계수의 감소를 가져옴을 알 수 있다. 이것은 미세구조적 관점에서 설명될 수 있다. 즉, 물-시멘트비가 증가하면 공극이 증가하여 확산경로가 커지고, 반대로 골재량이 증가하면 시멘트 페이스트량이 감소하여 확산이 일어날 수 있는 경로가 줄어들게 되어 Fig. 2와 같은 결과가 나타나는 것이다.

2.2 염소이온의 고정화

고정염소이온은 주로 시멘트 C_3A 성분과 염소이온이 결합하여 Friedel 염의 형성으로 생성되는 것이다. 따라서, 많은 C_3A 성분을 가진 시멘트 콘크리트는 많은 양의 고정염소이온을 발생시키게 된다. Glass 등(1997)은 이러한 C_3A 성분과 자유염소이온

(공극용액의 농도)과 고정염소이온의 상관관계를 Langmuir isotherm 을 바탕으로 제시하였다. 앞의 Part I 논문에서 Freundlich isotherm 이 Langmuir isotherm 보다 정확한 값을 예측한다는 연구결과를 발표하였으므로 본 논문에서는 Glass 와 Buenfelt 의 결과를 이용하여 고정염소이온과 자유염소이온의 상관관계를 Freundlich isotherm 을 이용하여 식 (11)과 같이 제시하였다.

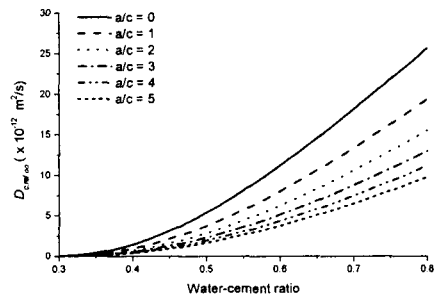


Fig. 2. 물-시멘트비에 따른 확산계수의 변화.

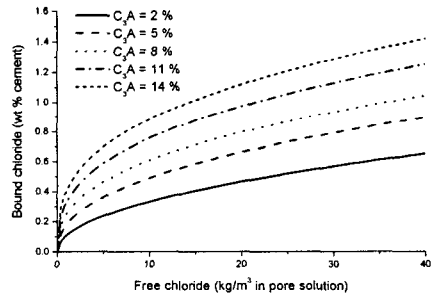


Fig. 3. 자유염소이온과 고정염소이온의 상관관계.

$$C_{bc} = \alpha C_f^\beta \quad (11)$$

$$\alpha = 0.056 + 0.025 C_3A \quad (12)$$

$$\beta = \frac{1}{0.076 C_3A + 1.91} \quad (13)$$

여기서, C_{bc} : 고정염소이온량 (시멘트와의 무게비,%)

C_f : 단위공극용액 부피당 자유염소이온의 농도시멘트량 (kg/m^3)

C_3A : 시멘트 성분의 양(%)
 α, β : Freundlich isotherm의 상수

Fig. 3은 C_3A 성분에 따른 자유염소이온과 고정염소이온의 상관관계를 나타내고 있다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 C_3A 성분이 증가할수록 고정염소이온의 양이 증가함을 알 수 있다.

3. 수치해석 결과

3.1 실험값과 예측값의 비교

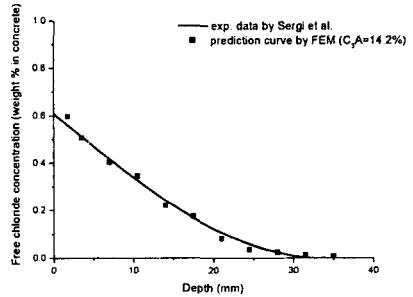
개발된 해석프로그램에 의한 예측값과 실험값을 비교하여 해석프로그램의 유효성을 검증한다.

실험값은 Sergi(1992) 등이 시멘트 페이스트에 대해서 행한 실험결과를 이용하였다. 전체염소이온량의 시료 깊이에 따른 변화를 측정된 실험결과는 많지만 Sergi처럼 자유염소이온량과 고정염소이온량의 깊이에 따른 변화를 측정된 실험결과는 많지 않다. 사용된 시멘트 페이스트의 물-시멘트비는 0.50 이고, 시료는 $\phi 49 \text{ mm} \times 75 \text{ mm}$ 공시체를 사용하였다. 20°C에서 90일동안 양생한 후에, 1 mol의 염화나트륨 용액에 100일동안 노출시켰다. 이때, 노출면 한쪽을 제외한 다른 면들은 파라핀으로 밀봉하였다. 시멘트의 성분 중에 C_3A 의 양은 14.2%로 측정되었다.

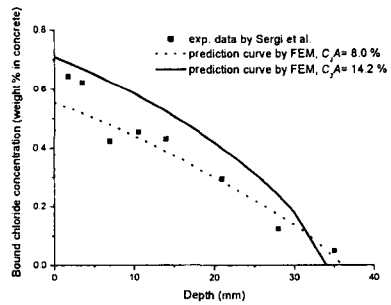
식 (9)를 이용하여 확산계수를 계산하였는데 그 값은 $5.4 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 이고 재령보정상수 β 가 0.2로 가정하면 $D_{c,ref}$ 값은 $27.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 이다. 골재가 존재하지 않으므로 재령에 따른 시료의 성질변화가를 것으로 예상되어 β 를 0.2로 하였다.

Fig. 4는 실험값과 예측값을 비교하고 있다. Fig. 4(a)는 자유염소이온의 깊이에 따른 변화를 나타내고 있다. Fig.에 나타난 바와 같이 실험값과 예측값을 매우 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 확산계수를 일반식에서 구하고 재령과 양생온도에 대한 보정항도 일반식에서 구한 값을 사용했다는 것을 감안할 때, 이러한 실험값과 예측값의 일치는 매우 긍정적이다. Fig. 4(b)는 고정염소이온량이 깊이에 따른 변화를 나타내고 있다. 시멘트 성분분석에서 실험에 사용된 시멘트의 C_3A 양이 14.2%로 측정되어 이 값을 식 (12)와 (13)에 대입하여 고정염소이온량을 계산하였다. Fig.에 나타난 바와 같이 예측곡선은 고정염소이온량을 조금 크게 평가한다. C_3A 양을 8%로 가정하여 구한 고정염소이온량이 14%로 가정한 예측값보다는 실험값에 좀 더 근접한다. 그러나, 이것으로 고정염소이온량과 자유염소이온량의 상관관계를 나타내는 식 (11)에서 (13)이 유효하지 않다고 판단해서는 안된다. Fig. 4(b)에 나타난 바와 같이 고정염소이온 실험값들의 흠어짐이 자유염소이온량보다 크고 이러한 실험값의 흠어짐을 고려할 때, C_3A 양을 14%로 가정하여 예측한 곡선과 실험값의 차이는 크지 않다.

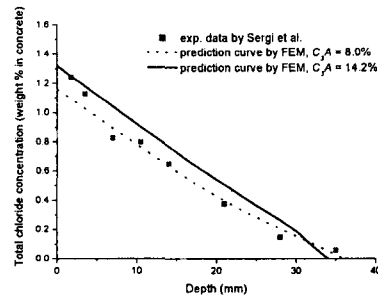
식 (11)에서 (13)은 현재까지의 실험결과를 바탕으로 하고 있으므로 앞으로의 실험결과 축적과 실험법의 발전에 따라 수정되어야 할 것으로 사료된다. Fig. 4(c)는 자유염소이온량과 고정염소이온량의 합인 전체염소이온량의 변화를 나타내고 있다. Fig.에 나타난 바와 같이 고정염소이온량의 오차만큼 실험값과 예측값이 차이가 남을 알 수 있다.



(a) 자유염소이온



(b) 고정염소이온



(c) 전체염소이온

Fig. 4 실험값과 예측값의 비교

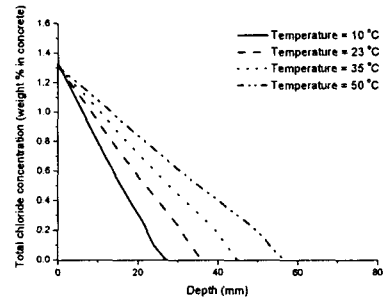
3.2 해석변수의 변화에 따른 염소이온농도의 변화

앞에서 언급한 해석변수 중에서 양생온도, C_3A 의 양, 물-시멘트비에 따른 확산깊이의 변화를 고찰하고자 하였다.

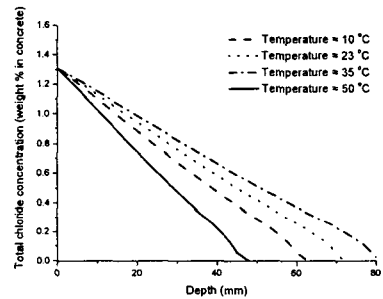
Fig. 5는 양생온도에 따른 확산깊이의 변화를 재령 3개월, 1년, 5년에서 각각 나타내었다. 해석조건은 앞의 3.1 장에서와 동일하고 각각의 양생온도만을 변화시켰다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 초기재령에서는 양생온도가 염소이온의 확산깊이에 미치는 영향이 상당히 크지만 장기재령에서는 양생온도의 확산깊이에 대한 영향이 급격히 줄어들음을 알 수 있다. 재령 3개월에서 10°C로 양생한 콘크리트의 확산깊이는 50°C로 양생한 콘크리트의 1/2보다도 작음을 알 수 있다. 그러나 재령 5년에서는 그 값들의 차이가 20%보다도 작다. 양생온도는 식 (4)의 보정계수에 영향을 미쳐 식 (2)의 확산계수를 변화시킨다. 또한 Part I 논문에서 언급한 바와 같이 양생온도는 겉보기 확산계수와 확산계수의 비(Part I : Fig. 5)에도 영향을 미치지만 그 영향은 매우 미미하다. 즉, 양생온도는 식 (4)에 의한 보정계수에 가장 큰 영향을 미쳐 확산깊이를 변화시킴을 알 수 있다. 따라서, 앞의 Fig. 1(a)를 참조하면 양생온도의 확산계수에 대한 영향을 좀 더 정확하게 파악할 수 있다.

Fig. 6과 7은 염소이온의 고정화의 주성분인 C_3A 의 양에 따른 확산깊이의 변화이다. Fig. 6은 전체염소이온농도를 나타낸 것이고 Fig. 7은 자유염소이온농도의 변화를 나타낸 것이다. 해석조건은 앞의 3.1 장에서와 동일하고 각각의 C_3A 의 양만을 변화시켰다 Fig. 6에 나타난 바와 같이 C_3A 의 양이 증가하면 표면부근에서의 전체 염소이온량은 증가하지만 깊이가 깊어질수록 그 값들의 차이는 줄어들고 특정 깊이 이하에서는 C_3A 의 양이 증가할수록 전체염소이온량이 감소함을 알 수 있다. 이것은 Fig. 7의 자유염소이온량을 참조하여 설명할 수 있다. Fig. 7에 나타난 바와 같이 C_3A 의 양에 따른 외부염소이온 농도가 동일하므로 표면 부근의 자유염소이온 농도는 C_3A 의 양에 관계없이 동일하다. 그러나, 고정염소이온량은 C_3A 의 양에 따라 변화하므로 Fig. 6과 같이 표면부근에서의 전체 염소이온 농도는 고정염소이온이 증가함에 따라 증가하게 된다. C_3A 의 양이 증가할수록 많은 양의 염소이온이 고정화되고 이에 따라 확산될 수 있는 자유염소이온의 양은 감소한다. 따라서, 염소이온의 확산이 C_3A 의 양이 증가할수록 감소하고 이것은 Fig. 7에서 확인할 수 있다. 즉, 표면에서는

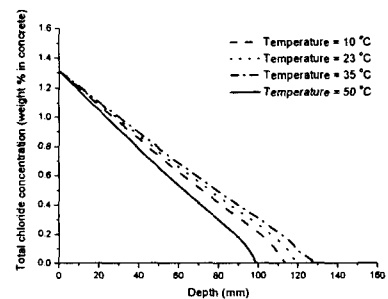
C_3A 의 양이 증가할수록 고정염소이온의 증가로 인해 전체염소이온량이 증가하고 깊이가 깊어질수록 확산되는 염소이온의 감소로 인해 C_3A 의 양이 증가할수록 전체염소이온량이 감소하게 되는 것이다.



(a) 재령 3개월

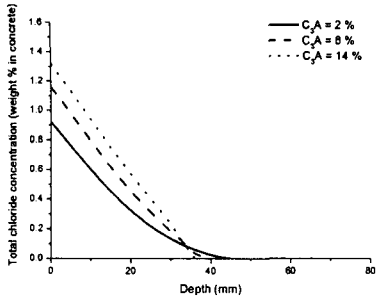


(b) 재령 1년

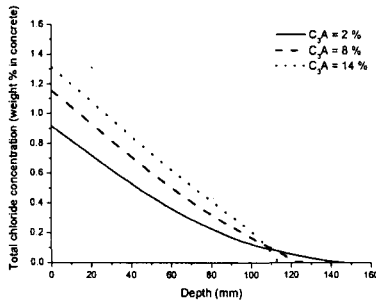


(c) 재령 5년

Fig. 5. 양생온도에 따른 염소이온농도의 변화.



(a) 재령 3 개월

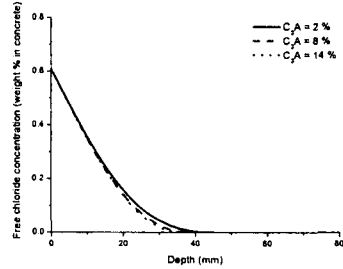


(a) 재령 5 년

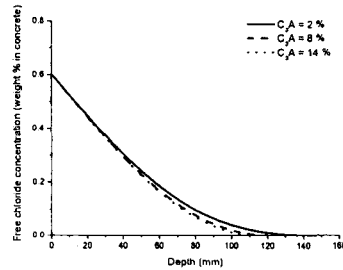
Fig. 6. C_3A 의 양에 따른 전체염소이온농도의 변화.

Fig. 8은 물-시멘트비의 변화에 따른 전체염소 이온의 변화를 나타내고 있다. 첫번째로 물-시멘트비가 변화하게 되면 식 (9)에 제시된 바와 같이 확산계수가 변화한다. 앞에서 언급한 바와 같이 물-시멘트비가 0.50이면 확산계수는 $5.4 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 이고 물-시멘트비가 0.30과 0.70인 경우에는 각각 $0.028 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 과 $18.1 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 이다. 물-시멘트비가 0.50에서 0.70으로 증가하면 확산계수는 3 배이상 증가함을 알 수 있다. 한편, 물-시멘트비가 0.50에서 0.30으로 감소하면 확산계수는 200분의 1로 감소한다. 확산은 시멘트 페이스트의 포화 공극들을 통해 이동하는데 물-시멘트비가 감소하면 공극의 숫자가 급격히 감소하고 또한 0.30의 물-시멘트비는 수화에 필요한 최소한의 수량만을 공급하므로 확산의 가능성은 매우 줄어들게 되는 것이다. Part I의 논문에서 제시한 바와 같이 물-시멘트비는 초기표면염소 이온량도 변화시킨다. 이러한 물-시멘트비에 따른 염소이온 확산의 변화는 Fig. 8에 자세히 나타나 있다. Fig.에 나타난 바와 같이 물-시멘트비를 감소 시키면 깊이에 따른 확산량이 급격히 줄어듦을 알 수 있다. 재령 3 개월에서는 물-시멘트비가 0.7인 것의 확산깊이는 0.30인 것보다 3 배이상 크고, 재령 5 년인 시점에서는 6 배이상 큼을 알 수 있다. 물-시멘트비가 0.30인 경우에는 재령이 3 개월에서 5 년으로 경과해도 그 확

산깊이의 증가가 크지 않음을 관찰할 수 있다. 따라서, 염소이온확산에 의한 철근의 부식을 방지하는 가장 효과적인 방법은 물-시멘트비를 감소시키는 것임을 알 수 있다.

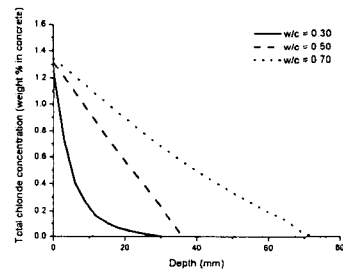


(a) 재령 3 개월

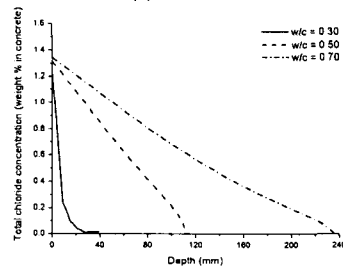


(b) 재령 5 년

Fig. 7. C_3A 의 양에 따른 자유염소이온농도의 변화.



(a) 재령 3 개월



(b) 재령 5 년

Fig. 8. 물-시멘트비에 따른 염소이온농도의 변화.

4. 결 론

콘크리트 구조물의 염소이온 침투를 모델링하기 위해 사용되는 해석변수들을 살펴보고 이에 대한 영향들을 평가한 후에 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

- 1) 해석 프로그램은 자유염소이온의 깊이에 따른 변화를 정확하게 모델링하였다. 해석 프로그램이 고정염소이온의 양을 조금 크게 예측하지만 그 차이는 크지 않았다.
- 2) 초기재령에서는 양생온도가 염소이온확산에 미치는 영향이 컸지만 재령이 경과할수록 그 영향은 감소한다.
- 3) C_3A 의 양이 증가하면 표면에서 전체염소이온은 증가하지만 일정깊이 이하에서는 반대의 경향이 나타난다.
- 4) 물-시멘트는 염소이온확산에 가장 큰 영향을 주는 요소중의 하나로 물-시멘트비가 줄어들면 염소이온확산량은 급격히 줄어든다.

참고문헌

- 김진근, 이철성, 1997. 콘크리트의 부동건조수축에 관한 연구, 한국콘크리트학회 논문집, 9(2) : 153-161.
- 한상훈, 김진근, 문영호, 2000. 수정 반응물 상수 모델에 의한 콘크리트 압축강도의 예측, 한국콘크리트학회 논문집, 12(2) : 31-42.
- Saetta, A. V., Scotta, R. V. and Vitaliani, R., 1993. Analysis of chloride diffusion into partially saturated concrete, *ACI Materials Journal*, 90(5), pp.441-451.
- Papadakis, V. G., Roumeliotis, A. P., Fardis, M. N. and Vagenas, C. G., 1996. Mathematical modeling of chloride effect on concrete durability and protection measures, *Concrete repair, rehabilitation and protection*, London (UK), E & FN Spon., pp.165-174.
- Stewart, M. G. and Rosowsky, D. V., 1998. Structural safety and serviceability of concrete bridges subject to corrosion, *ASCE Journal of Infrastructure Systems*, 4, pp.146-155.
- Hobbs, D. W., 1998. Minimum requirements for durable concrete: carbonation- and chloride-induced corrosion, freeze-thaw attack and chemical attack, British Cement Association.
- Glass, G. K., Hassanein, N. M. and Buenfeld, N. R., 1997. Neural network modeling of chloride binding,

Magazine of Concrete Research, 49(181), pp.323-335.

Sergi, G., Yu, S. W. and Page, C. L., 1992. Diffusion of chloride and hydroxyl ions in cementitious materials exposed to a saline environment, *Magazine of Concrete Research*, 44(158), pp.63-69.