Journal of the Korea Concrete Institute
Vol. 19, No. 3, pp. 367~375, June, 2007

시멘트 수화 특성 및 탄산화를 고려한 콘크리트의 임계 염소이온량에 대한 해석 기법

윤인석[1)*]

[1)]델프트공과대학 토목공학부

Theoretical Analysis of Critical Chloride Content in (Non)Carbonated Concrete Based on Characteristics of Hydration of Cement

In-Seok Yoon[1)*]

[1)]Faculty of Civil Engineering and Geoscience, TU Delft, Delft, The Netherlands

ABSTRACT Critical chloride content for corrosion initiation is a crucial parameter in determining the durability and integrity of reinforced concrete structures, however, the value is still ambiguous. Most of the studies reporting critical threshold chloride content have involved the experimental measurement of the average amount of the total chloride content at arbitrary time. The majority of these researches have not dealt with this issue combined with carbonation of concrete, although carbonation can significantly impact on critical threshold chloride content. Furthermore, the studies have tried to define the critical chloride content within the scope of their experimental concrete mix proportion at arbitrary time. However, critical chloride content for corrosion initiation is known to be affected by a lot of factors including cement content, type of binder, chloride binding, concentration of hydroxyl ions, and so on. It is necessary to define the unified formulation to express the critical chloride content for various mix proportions of concrete. The purpose of this study is to establish an analytical formulation of the critical chloride content of concrete. In this formulation, affecting factors, such as mix proportion, environment, chemical evolution of pore solution with elapsed time, carbonation of concrete and so on are taken into account. Based on the Gouda's experimental results, critical chloride content is defined as a function of $[Cl^-]$ vs. $[OH^-]$ in pore solution. This is expressed as free chloride content with mass unit to consider time evolution of $[OH^-]$ content in pore solution using the numerical simulation programme of cementitious materials, HYMOSTRUC. The result was compared with other experimental studies and various codes. It is believed that the approach suggested in this study can provide a good solution to determine the reasonable critical chloride content with original source of chloride ions, for example, marine sand at initial time, and sea water penetration later on.

Keywords critical chloride content, free chloride, carbonation

1. 서 론

콘크리트의 염소이온 침투에 대한 연구는 실용성과 합리성, 재료 과학 및 공학적 가치를 추구하면서 국내외에서 실험 방법론 및 이론적 해석 방법이 균형을 이루며 꾸준히 연구 진행되어 온 분야이다. 그런데 이에 대한 실험 결과 및 모델링 해석 결과가 연구자 마다 상이하여 다양한 논쟁의 여지가 많은 실정이다. 특히, 철근의 부식을 유발하는 임계 염소이온량은 현장에서 건설 기술자들이 콘크리트 구조물의 진단 결과를 토대로 건전성을 판단할 수 있는 중요한 기준치임에도 불구하고 연구자마다 결과가 크게 상이하여 더욱 논란의 중점에 있는 분야이다.

임계 염소이온량에 대한 연구 문헌들을 살펴보면, 각각의 연구 범주 내, 임의의 배합 조건에서 철근부식을 판단할 수 있는 실험적 결과를 기초로 결정되어 왔다[1-15]. 그러나 그 값은 상호 일치하지 않은데 이는 임계 염소이온량이 다양한 요인들에 의하여 지배되기 때문이다. 더우기, 임계 염소이온량은 철근부식과 유관된 시멘트의 화학적 수화 발현 특성에 의존하므로 시간의 조건에 따라 그 값이 변동한다. 즉, 굳기 전 콘크리트의 임계 염소이온량과 굳은 후 콘크리트의 염소이온 유입에 따른 임계 염소이온량은 상이함에도 불구하고 이를 고려하여 임계 염소이온량을 제안한 연구는 매우 드물다. 이와 같이 임계 염소이온량을 단일한 값으로 정의하기에는 어려움이 있기 때문에 재료 매개 변수로 간주하여 이를 다양한 여러 요인들을 요소 함수로 해석할 필요가 있다.

한편, 임계 염소이온량에 대한 또 다른 주요 관심은 콘크리트의 탄산화가 이에 미치는 영향이다. 대부분의 실 콘크리트 구조물은 탄산화가 진행되고 있는데, 철근 위치

*Corresponding author E-mail : yisconcrete@uos.ac.kr
Received February 20, 2007, Accepted May 15, 2007
©2007 by Korea Concrete Institute

까지 탄산화가 진행되고 염해에 노출된 경우, 낮은 염소이온량에서도 철근부식을 유발할 수 있으나 이를 고려하여 임계 염소이온량을 제안한 연구도 매우 드문 실정이다.

본 연구의 목적은 철근 부식과 유관된 시멘트의 재료적 수화 특성과 탄산화의 영향을 고려하여 임계 염소이온량에 대한 해석적 방법을 정립하는 것이다. 본 연구에서 임계 염소이온량은 철근부식을 유발하는 염소이온량 초기치로 정의한다. 향후, 시멘트의 물리 화학적 재료 과학적 특성에서부터 콘크리트의 공학적 특성까지, 나노스케일에서 메소 단위의 스케일까지, 멀티 스케일을 고려한 열화 예측 모델링 기법을 정립하는데도 본 연구의 결과가 유용할 것으로 생각된다.

2. 임계 염소이온량의 해석에 대한 이론적 기법

2.1 임계 염소이온량에 대한 문헌적 보고

임계 염소이온량은 지금까지 실험적 방법에 의하여 제안되어 왔다. Table 1은 임계 염소이온량에 대한 문헌적 보고를 정리한 것으로 연구 결과마다 다양한 값을 제안하고 있다[1-15]. 이에 대한 원인은 임계 염소이온량이 여러가지 요인들 즉, (i) 양이온과 동반하는 염소이온의 종류, 산소, 공극내의 온도 및 습도와 같이 철근부식 전류에 직접적인 영향을 미치는 요인, (ii) 시멘트의 수화도, 시멘트내 C_3A량, 공극량, 시멘트의 종류 및 혼화재 종류와 치환율과 같은 철근부식 전류와는 비직접적인 영향 요인, (iii) 철근 표면 마무리 및 화학적 성분과 같은 철근의 성질 등 매우 다양한 인자들에 의하여 지배되기 때문이며 이들 상호의 관계를 구명하기는 대단히 복잡하다. 그럼에도 불구하고, 임계 염소이온량은 시멘트 중량 대비 전 염소이온량 형태로 0.40%, 수용성 염소이온량 형태로는 약 0.15%로 전세계적으로 간주되고 있다.

단일화된 임계 염소이온량을 표현할 수 있는 적절한 방법으로서 수용성 염소이온량 대비 수산기 농도, 즉, Cl / OH 비율에 대한 공극 수용액 연구이다. 이 비율에 대하여 연구자 마다 상이한 결과가 제시되었는데, 그 원인은 임계 염소이온량이 수용액의 pH 값에 의존하기 때문이다. 따라서, 임의의 배합 조건에서 임계 염소이온량을

Table 1 Literuatures about critical chloride content of cementious materials[1-15]

Researcher	Environment	$[Cl]_f$*	$[Cl]_t$**	[Cl]/[OH]	Condition
Hausman[1]	Solutions			0.60	Solution simulating the concrete
Gouda[2]	Solutions			~0.35	Solution simulating the concrete
Goni & Andrade[3]	Solutions			0.25 ~ 0.8	Steel in alkaline solution with Cl^-
Gouda & Halaka[4]	OPC BFSC			2.42 1.21	Mortar suspension
	OPC BFSC OPC		3.04 1.01 1.60		Concrete with added Cl^-
Andrade & Page[5]	OPC BFSC			0.15 ~ 0.69 0.12 ~ 0.44	OPC and BFSC (Cl^- added)
Hansson & Sorensen[6]	OPC mortar		0.6 ~ 1.4		100% RH 50% RH (external chloride)
Lambert et al.[7]	Concrete			3.00	Concrete exposed to external chloride
Kayyali & Haque[8]	MS HS HSS HSSFA	1.15 0.85 0.80 0.45			Medium strength Conc. (MS) High strength Conc. (HS) HS + Supplement (HSS) HSS + Fly ash
Hussain et al.[9]	Concrete		0.14 0.17 0.22	0.35 0.62 1.00	Cement with C_3A C_3A content = 2.43% C_3A content = 7.59% C_3A content = 14.00%
Schiessl &Breit[10]	OPC BFSC FA		0.5 ~ 1.0 1.0 ~ 1.5 1.0 ~ 1.5		Concrete with admixed Cl^- and externally exposed to Cl^-
Thomas et al.[11]			0.5		Concrete prisms at marine exposure
Thomas[12]	Concrete		0.70 0.65 0.50 0.20		FA at marine exposure FA = 0 FA = 15% FA = 30% FA = 50%
Hope & Ip[13]	OPC		0.097 ~ 0.19		Concrete slabs with added Cl^- in various exposure conditions
Oh et al.[14]		0.11 ~ 0.13	0.45 ~ 0.93	0.17 ~ 0.26	I, V type of cement, half-cell potential and pore solution measurement

$[Cl]_f$* : free chloride content (% by weight of cement), $[Cl]_t$** : total chloride content (% by weight of cement)

결정하기 위한 실험 결과를 획득하기 보다는 임계 염소이온량에 영향을 미치는 다양한 인자 조건이 반영된 해석적 기법의 개발이 실질적으로 필요하다. 즉, 합리성을 갖는 임계 염소이온량의 해석적 기법을 개발하기 위한 선행 조건으로 시멘트 화학적 조성물의 발현, 시멘트페이스트의 공극 구조 특성 및 이에 따른 포화도 조건, 탄산화로 인한 공극수의 pH 변화율 등이 엄격히 고려되어야 한다. 이들은 시간에 따라 지속적인 물성 변화를 보이는 콘크리트의 특성상, 임계 염소이온량도 시간의 함수로 표현되어야 내구 수명 예측 결과에도 합리적인 결과를 얻을 수 있을 것이다.

2.2 시멘트페이스트의 공극량

본 연구에서는 보통포틀랜드시멘트 콘크리트에 국한된 배합 조건에서 공극량을 추정하였다. 시멘트의 물리 화학적 조성과 콘크리트의 배합 조건은 각각 Tables 2, 3과 같다. 시멘트계 재료의 수화 단계별 시뮬레이션 프로그램인 HYMOSTRUC를 이용하면 Fig. 1과 같이 경화된 시멘트페이스트의 공극량을 구할 수 있다[16]. 이는 골재를 제외된 시멘트페이스트에 대한 공극량이므로 콘크리트의 공극량은 식 (1)에 의하여 구할 수 있다. 이 식은 골재의 공극량은 없으며, 수화 진행에 따른 시멘트페이스트의 체적변화가 전체 공극량의 계산에 미치는 영향이 매우 작기 때문에 합리성을 갖는다.

Table 2 Physical and chemical properties of OPC cement

Chemical composition (%)							Specific gravity	Blain (cm^2/g)
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Ig.loss		
19.88	4.87	3.11	61.56	2.95	2.82	1.0	3.14	3,422

Table 3 Mixing proportion of concrete

Mix symbol	w/c	Unit weight (kg/m^3)			
		Water	Cement	Sand	Gravel
OPC-45	0.45	185	411	706	1001
OPC-50	0.50	185	370	720	1021
OPC-55	0.55	185	336	732	1038

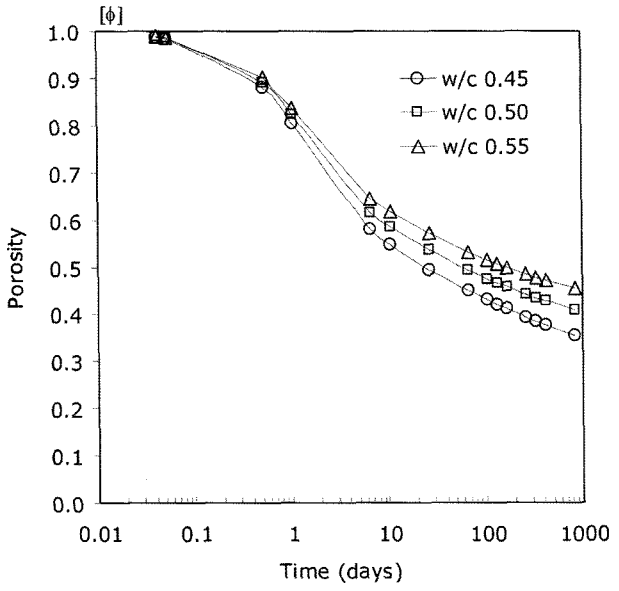

Fig. 1 Time evolution of porosity in OPC cement

$$\phi_{pore}(con'c) = \phi_{pore}(cp) \cdot V_{cp} \quad (1)$$

여기서,

$\phi_{pore}(con'c)$: 콘크리트의 공극량
$\phi_{pore}(cp)$: 시멘트페이스트의 공극량
V_{cp} : 단위체적당 콘크리트에서 시멘트페이스트의 체적비

2.3 시멘트페이스트 내 공극수의 화학적 발현

시멘트의 화학적 발현 특성중 임계 염소이온량에 영향을 미치는 주요 요인인 OH 농도는 임계 염소이온량의 해석적 기법에 주요 변수로 반영되어야 한다. 콘크리트의 공극수에 존재하는 OH 농도량은 시멘트의 수화 과정 동안 공극수의 물성이 수산화칼슘에 의하여 지배된다고 가정하여, Eijk의 이론[17]에 의하여 구하였다. 시멘트페이스트의 성상 (phase), 수화물 내 알칼리성 물질의 유입, 공극수 내의 체적량을 토대로 알칼리성 농도와 관련 OH 농도량을 추정할 수 있다.

먼저, 시멘트의 중량당 Na^+의 전체 몰수는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$Na_T = \frac{f_{Na_2O} \cdot 2}{MW_{Na_2O}} \quad (2)$$

여기서,

Na_T : 전체 Na량 (mol/g)
f_{Na_2O} : Na_2O 중량비율 (g/g)
MW_{Na_2O} : Na_2O의 몰중량 (g/mol)

시멘트 내의 알칼리 성분은 수용성 황산염 형태로 시멘트 입자 표면에 국부적으로 존재하며, 수분과의 접촉 순간, 해리되는 수용성 Na^+ 이온량은 다음과 같다.

$$[Na^+]_{sulfate} = \frac{f_{Na,\,sulfate} \cdot Na_T \cdot m_c}{\phi_w(\alpha)} \quad (3)$$

여기서,

$[Na^+]_{sulfate}$: 황산염으로부터 해리된 Na^+ (mol/l)
$f_{Na,\,sulfate}$: 황산염으로 존재하는 Na의 비율 (g/g)
m_c : 시멘트의 중량 비율
$\phi_w(\alpha)$: 시멘트페이스트 당 모세관 수분의 절대체적비로서 수화도 α에 의해 지배되며 이는 HYMOSTRUC에 의하여 계산될 수 있다.

수화가 시작된 후에 클링커 광물에 고정된 알칼리는 공극수로 용출된다고 가정하면 Na^+의 용출량은 식 (4)와 같다.

$$[Na^+]_{clinker} = \frac{(1 - f_{Na,\,sulfate}) \cdot Na_T \cdot m_c}{\phi_w(\alpha)} \quad (4)$$

여기서,

$[Na^+]_{clinker}$: 황산염으로부터 용출된 Na^+ (mol/l),

$f_{Na,\,sulfate}$: 황산염으로 존재하는 Na의 비율 (g/g),

m_c : 시멘트의 중량비율이다.

따라서, 공극수량 1리터에 존재하는 Na^+의 전체 몰수는 다음과 같다.

$$[Na^+]_{released} = [Na^+]_{sulfate} + [Na^+]_{clinker} \quad (5)$$

그런데 Na^+ 이온은 시멘트 수화에 의하여 소비되는데 이는 수화물량에 의존하며 Taylor는 Na^+, K^+에 대하여 수화된 시멘트 1 g당 0.31 mol, 공극수에 용출된 알칼리 1리터당 0.20 mol의 고정화 계수를 각각 제안한 바 있으며, 이를 기초로 소비된 Na^+ 이온량을 구할 수 있다.

$$[Na^+]_{consumed} = \frac{b_{Na} \cdot \alpha \cdot m_c \cdot [Na^+]_{released}}{m_w} \quad (6)$$

여기서, b_{Na}는 고정화 계수이며, 같은 방법으로 K^+ 전체 몰수도 구할 수 있다.

다음으로, 공극수 내에 존재하는 실제 알칼리성 농도는 용출된 알칼리량과 소비된 알칼리량을 고려하여 식 (7)과 같이 표현된다.

$$[Na^+ + K^+] = [Na^+]_{released} - [Na^+]_{consumed} + [K^+]_{released} - [K^+]_{consumed} \quad (7)$$

시멘트와 물의 반응 후, 공극 수용액은 즉각적으로 수산화칼슘 (CH)용액으로 포화되며 용해된 수산화칼슘의 농도 k^o_{CH}는 다음과 같다.

$$k^o_{CH} = [Ca^{2+}][OH^-]^2 \cdot \gamma_{ca}\gamma^2_{OH} = 6.46 \cdot 10^{-6} \ (mol^3/l^3) \quad (8)$$

수산화칼슘의 생성 농도량은 식 (9)에 의하여 구할 수 있으며 이때, 활성계수 γ_{ca}와 γ_{OH}는 0.43, 0.80으로 각각 간주된다.

$$k_{CH} = \frac{k^o_{CH}}{\gamma_{ca}\gamma^2_{OH}} = [Ca^2] + [OH^-]^2 \quad (9)$$

OH이온은 용해된 수산화칼슘량과 알칼리의 전체 합 $[Na^+ + K^+]$이므로 다음과 같다.

$$[Ca^{2+}] = S_{CH} \quad (10)$$

$$[OH^-] = 2S_{CH} + [Na^+ + K^+] \quad (11)$$

물의 이온화 측면에서 $[OH^-]$와 $[H^+]$는 다음과 같이 표현된다.

$$k_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \quad (12)$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{([Na^+ + K^+] - X)^2}{6X} \quad (13)$$

$$X = \sqrt[3]{\left([Na^+ + K^+]^3 + 27k_{CH} + 3\sqrt{3}\cdot\sqrt{k_{CH}}\cdot\sqrt{2[Na^+ + K^+]^3 + 27k_{cH}}\right)} \quad (14)$$

한편, OH 농도와 pH의 상관식 (15)에 의하여 계산된 OH 농도값으로 pH 값을 추정할 수 있다.

$$pH = 14 + \log[OH^-] \quad (15)$$

이상의 방법을 기초로, 시멘트페이스트 내의 OH이온량을 시뮬레이션하여 Fig. 2에 제시하였다. 여기서, 물-시멘트비가 낮은 콘크리트에서 OH 농도가 높은 이유는 시멘트량이 많기 때문이다. OH 농도는 시멘트의 수화가 진행됨에 따라 꾸준히 상승함을 알 수 있다.

Fig. 3은 Fig. 2를 기초로 시멘트 수화 단계별 콘크리트 공극수의 pH 값을 예측한 결과이다. 외부 수분의 유입이 차단된 상태에서 시멘트페이스트 내 공극수의 pH는 꾸준히 상승하는 것을 알 수 있다.

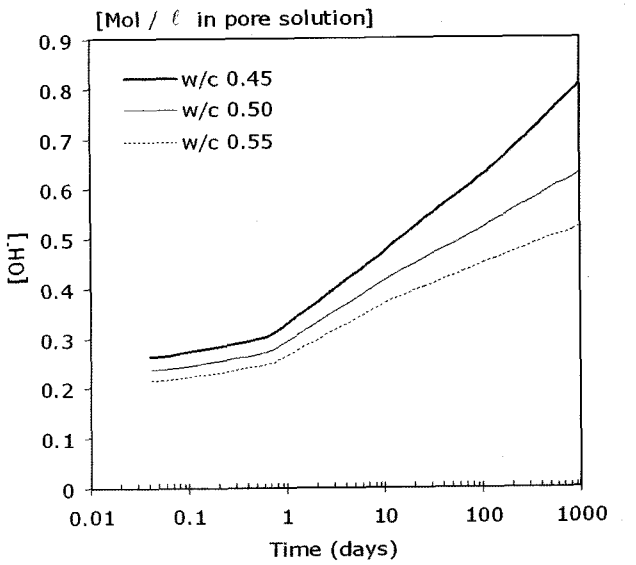

Fig. 2 Development of [OH-] concentration in OPC cement

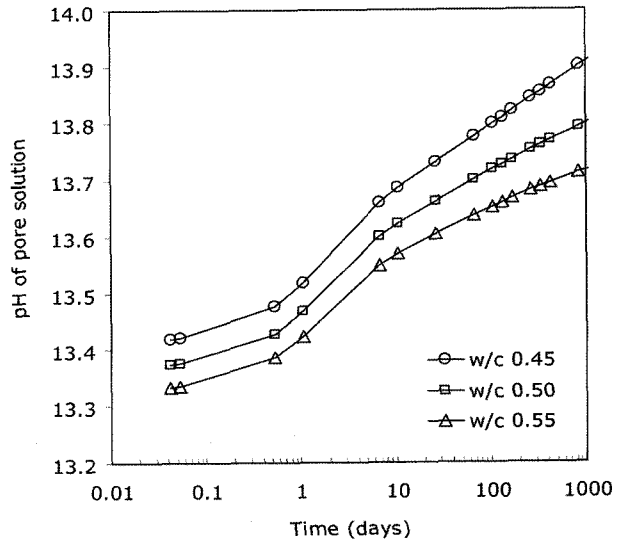

Fig. 3 Development of pH of pore solution in cement paste

2.4 시멘트페이스트의 공극수량

시멘트페이스트 내의 공극수량도 임계 염소이온량에 영향을 미치므로, 이를 고려하여 임계 염소이온량이 계산되어야 한다. 시멘트페이스트의 공극수량은 배합 조건, 시멘트의 수화도 및 공극량 등에 의해 지배되며 상기에서 계산된 결과들을 토대로 공극수량을 추정하였다.

일반적으로, 공극수량이 많으면 임계 염소이온량은 감소하는데 이는 시멘트의 화학적 수화 발현 특성 요소인 OH이온의 농도를 희석시키는 것이 주요 요인인 것으로 생각된다. OH이온의 농도는 콘크리트의 공극수량과 유관되므로 시간 단계별 공극수량의 변화가 임계 염소이온량의 계산에 고려되어야 한다.

시멘트계 재료의 공극 구조 시스템을 설명해주고 있는 Fig. 4를 보면 외부와 차단된 상태에서 시멘트계 재료의 공극 구조는 공기가 차지하는 체적량 ϕ_{vapor}와 배합수에 의한 내부 포화도 S_i에 의하여 모세공극 내 수분량 $\phi_{W(cap)}$으로 구성된다. 그런데, 해양 구조물 중 침지대의 경우, 콘크리트 타설 후 장기 경년이 경과하면서 콘크리트는 완전 포화 상태에 이르게 된다. 이를 수식으로 표현하면 다음과 같다.

$$\phi_{pore} = \phi_{W(cap)} + \phi_{vapor} \tag{16}$$

$$\phi_{W(cap)} \le \phi_W \le \phi_{pore} \tag{17}$$

$$S_i\left(=\frac{\phi_{W(cap)}}{\phi_{pore}}\right) \le S \le 1\left(=\frac{\phi_W(=\phi_{pore})}{\phi_{pore}}\right) \tag{18}$$

여기서, 수분의 강제 증발 및 외기의 상대습도와 같은 외부 환경 조건을 배제한다면, 배합수에 의하여 시멘트페이스트 체적 V_{cp} 내에 존재하는 수분량은 Van Breugel[16]이 제안한 다음 식에 의하여 계산될 수 있다.

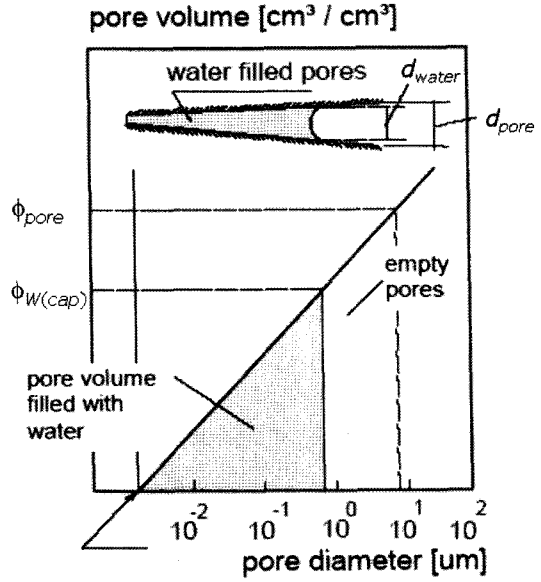

Fig. 4 Schematic representation of the pore size system with emphasis on the state of the pore water in the actual pore volume[16]

$$\phi_{W(cap)}(\alpha) = \frac{\rho_{ce}}{\rho_w + \rho_{ce} \cdot w/c}(w/c - 0.4\alpha) \cdot V_{cp} \tag{19}$$

여기서,

α : 시멘트의 수화도,

ρ_{ce} : 시멘트의 단위중량,

ρ_w : 배합수의 단위중량,

w/c : 물-시멘트비이다.

Fig. 5는 시간 단계별로 구한 시멘트페이스트 내의 공극수를 보이고 있으며 시멘트 수화의 진행으로 지속적인 감소 추세를 보이고 있다.

2.5 탄산화가 임계 염소이온량에 미치는 영향

콘크리트의 탄산화는 공극수의 pH 뿐만 아니라 임계 염소이온량 값에도 크게 영향을 미친다. 그러나 탄산화가

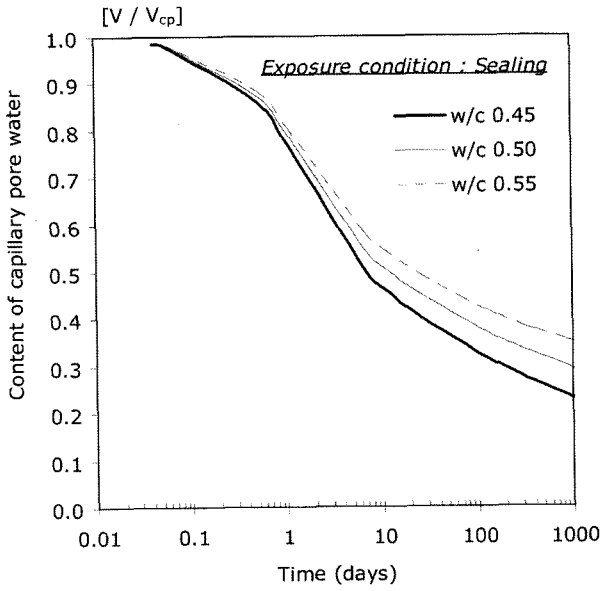

Fig. 5 Content of capillary pore water in unite volume of cement paste

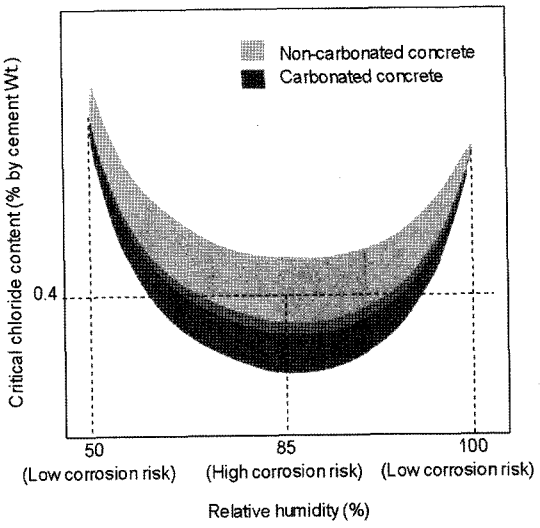

Fig. 6 Critical chloride conetent of (non)carbonated concrete

진행된 조건에서 임계 염소이온량 값을 제안한 연구는 극히 드문 상황이다. Fig. 6은 CEB[18]에서 제안된 임계 염소이온량의 도식적 그림이다. 비탄산화된 콘크리트의 경우 평균적으로 약 0.40% (시멘트 중량 대비) 수준의 임계 염소이온량을 갖지만, 탄산화가 진행되면 크게 감소함을 볼 수 있다. 이는 탄산화가 되면 시멘트페이스트의 알칼리 성질에 의하여 생성된 철근 표면의 부동태 피막이 파괴되어서 작은 염소이온량에도 쉽게 철근이 부식되는 것으로 생각할 수 있다.

일반적으로 콘크리트 내 공극수의 pH는 13~14 내외의 값을 갖으나 탄산화가 진행되면 pH 11.5 내외에서 철근의 부식이 시작된다. 본 연구에서는 pH 11.5까지를 탄산화된 콘크리트의 공극수의 pH로 간주하였으며 식 (15)에 의하여 다양한 pH 값의 감소에 따른 OH 농도가 반영하였다.

2.6 OH 농도 대비 Cl 농도

이 비율에 대한 정확한 값은 실험적 성과를 통해서 도출해내야 하나 본 연구에서는 *Gouda*[2,20]의 실험 결과를 토대로 Fig. 7과 같이 pH 12.5를 경계로 2중 선형 함수의 근사식 (20), (21)을 구하였다. 이 pH 경계 조건은 *Hausmann*이 pH 12.4 이내까지 약 0.60의 $[Cl^-]/[OH^-]$의 임계 염소이온량 비율을 제안한 것과 비슷한 의미를 갖는다[1]. 또한, *Goni* 등이 제안한 0.25~0.80도 Fig. 7 범주와 일치하는 결과이다[3].

$$[Cl^-] = (5.588 - 0.424\,pH)\,[OH^-],\ (11.5 < pH < 12.5) \quad (20)$$

$$[Cl^-] = 0.287\,[OH^-],\ (pH \geq 12.5) \quad (21)$$

그런데 시멘트 공극수 내 수산기이온의 농도 단위는 화학 시험적 차원에서 실험실에서 측정할 수 있을 뿐, 일반적인 콘크리트 연구실 및 현장 계측 시에는 측정하기 어렵다. 그래서 실용적 차원에서는 시멘트 중량 대비 혹은 콘크리트 중량 대비에 따라 표현되어야 한다.

이상으로 본 연구 결과를 토대로, 콘크리트 중량 대비

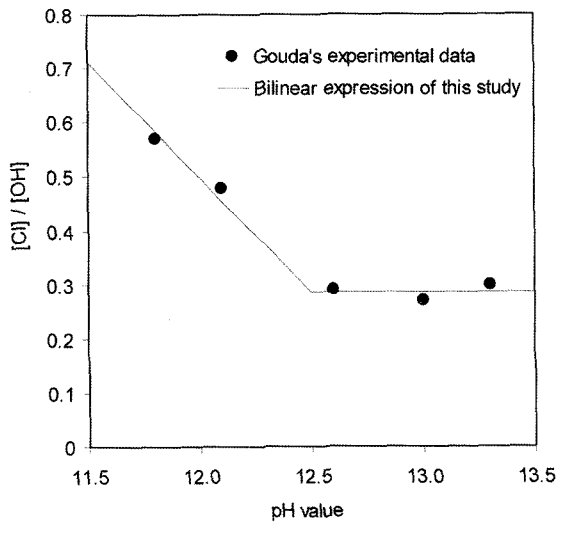

Fig. 7 $[Cl^-]/[OH^-]$ vs. pH value in pore solution

율로 환산하여 식 (22)와 같이 임계 염소이온량을 정의하였다.

$$[Cl^-(aq)]_{cr} = \frac{\left\{\begin{array}{ll}(-(0.348 + 0.424\log[OH^-]))[OH^-] & \text{for } pH < 12. \\ 0.287[OH^-] & \text{for } pH < 12.5\end{array}\right\} \frac{MW_{OH}}{MW_{Cl}}}{\phi_W \cdot V_{cp} \cdot W_{conc}} \quad (22)$$

여기서,

$[Cl(aq)]_{cr}$: 임계 염소이온량 (g/g_{conc})

W_{conc} : 콘크리트의 단위중량 (= 2,350 kg/m^3)

MW_{OH} : OH의 몰중량 (= 17.01 g/mol)

MW_{Cl} : Cl의 몰중량 (= 35.45 g/mol)

ϕ_W : 공극 내에 존재하는 수분량이다.

3. 결과 및 분석

3.1 최소 포화도 조건에서 콘크리트의 임계 염소이온량

콘크리트의 타설 후 임의의 재령 동안 배합수에 의한 내부 포화 상태에서 시멘트 중량 대 비율로 임계 염소이온량을 계산한 결과가 Fig. 8이다. 최대 물-시멘트비와 최소 물-시멘트비의 차이가 10%임에도 불구하고, 시간이 경과함에 따라 임계 염소이온량은 큰 폭으로 뚜렷한 차이를 보였다. 이 그림에서 두가지 중요한 사실이 고찰되어야 한다. 첫째는, 콘크리트의 임계 염소이온량은 고정된 상수가 아니라 시간 함수를 갖는다. 즉, 콘크리트의 수화가 진행되면서 공극수의 pH 값 및 $[OH^-]$ 농도가 상승하기 때문에 부식에 대한 저항성이 커져서 임계 염소이온량도 상승하는 결과를 초래한다. 둘째는, 해사와 같은 내부도입원에 의하여 염소이온이 선혼입될 경우, 초기재령에서는 콘크리트의 공극수 내 $[OH^-]$ 농도가 매우 적은양이기 때문에 내재된 염소이온량 적음에도 불구하고, 철근부식이 유발될 수 있다. 따라서, 건설 현장에서는 콘크리트 타설시 염소이온 유입에 대하여 더욱 엄격히 규제할 필요가 있다고 생각된다.

한편, 본 연구의 배합 조건의 콘크리트중 물-시멘트비가 0.45 및 0.55인 콘크리트의 임계 염소이온량은 재령 30일에 시멘트 중량 비율로 0.11% 및 0.145%로 계산되었는데, 이는 동일 물-시멘트비 및 동일 재령에서 0.11% 및 0.12%의 실험 결과를 얻은 *Oh*[4]의 실험 결과와 근사한 수준이다. 재령 28일째의 계산된 임계 염소이온량 값은 물-시멘트비가 0.45, 0.50, 0.55인 보통콘크리트에서 시멘트 중량 대 비율로 각각 0.14% (콘크리트 중량 대비 0.025%), 0.12% (시멘트 중량 대비 0.019%), 0.11% (시멘트 중량 대비 0.015%) 로서, 이는 미국 ACI Committee 222[21]에서 시멘트 중량대비율로 제안한 0.15% 이내의 값이며, 또다른 위원회 ACI Committee 201[22]의 0.10%~0.15%의 제안치와 완벽히 일치한다. 즉, 재령 28일에서 콘크리트의 강도 및 수화물의 성장이 안정 상태에 이르기 때문에 이 시기에 본 연구에서 제안한 임계 염소이온량 값이 ACI

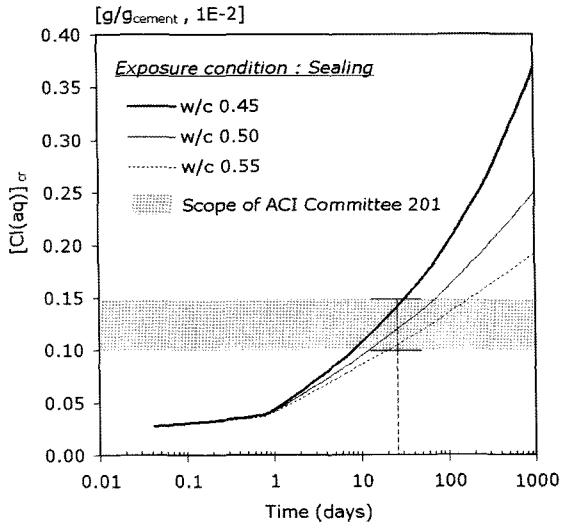

Fig. 8 Time evolution of critical threshold chloride content of sealed concrete

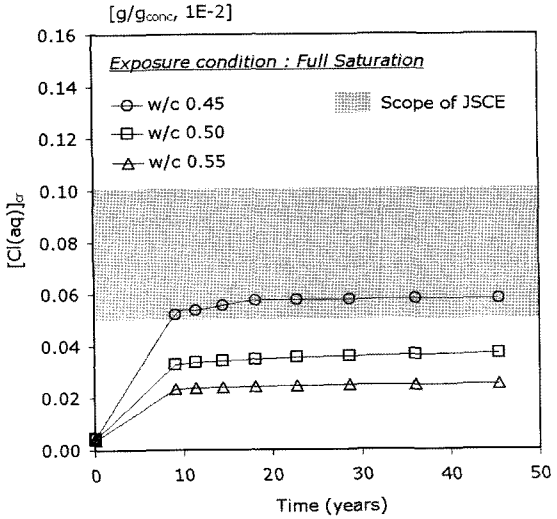

Fig. 10 Time evolution of critical threshold chloride content of fully saturated concrete

의 기준치와 일치함은 매우 의미있다고 생각된다. 그러나, 장기 재령의 임계 염소이온량의 경우, 본 연구 결과는 수화의 지속적 상승을 반영하였기 때문에, ACI의 제안치와는 차이가 있었다.

그래서, 장기 재령의 임계 염소이온량 값을 계산하여 일본토목학회 (JSCE)의 콘크리트표준시방서와 비교하여 나타낸 것이 Fig. 9이다. 일본토목학회에서는 1.2 ~ 2.4 kg/m^3 (콘크리트 중량 대비 0.051%~0.102%)의 큰 폭의 임계 염소이온량을 제안하였는데, 이는 본 연구에서 계산된, 물-시멘트비가 0.50% 이상인 보통콘크리트의 장기 재령에서의 임계 염소이온량 범위와 유사한 수준임을 알 수 있다.

3.2 최대 포화 조건에서 콘크리트의 임계 염소이온량

항시 해수에 노출되는 침지대의 경우, 콘크리트는 포화 상태에 이르게 되며 이는 콘크리트 내의 OH 농도를 희석시켜 궁극적으로 임계 염소이온량도 감소하는 결과를 초래한다. Fig. 10은 콘크리트 타설 후 초기재령에서는 콘크리트가 해수와 노출되지 않으나 장기 재령에서는 해수에 포화되어 OH 농도의 희석을 반영한 침지대 조건에서의 임계 염소이온량을 보인 결과이다. 이를 외부 수분의 유입이 차단된 Fig. 9와 비교하면 임계 염소이온량이 감소하였는데, 이는 철근의 부식에 저항할 수 있는 OH 농도량이 외부 수분량의 도입에 의하여 희석 및 감소되었고, 결국에는 임계 염소이온량 값을 감소시키는 결과를 초래하였기 때문이다.

이상과 같이, 본 연구에서 도출해 낸 Figs. 8~10의 결과는, 그동안 문헌상에서 실험적 방법으로 도출된 임계 염소이온량의 값들이 왜 큰 폭으로 차이를 보이고 있는지에 대한 이유를 분명히 설명해주고 있다.

3.3 탄산화된 콘크리트의 임계 염소이온량

경년 10년 이상이 되면서 탄산화로 인한 pH의 감소를

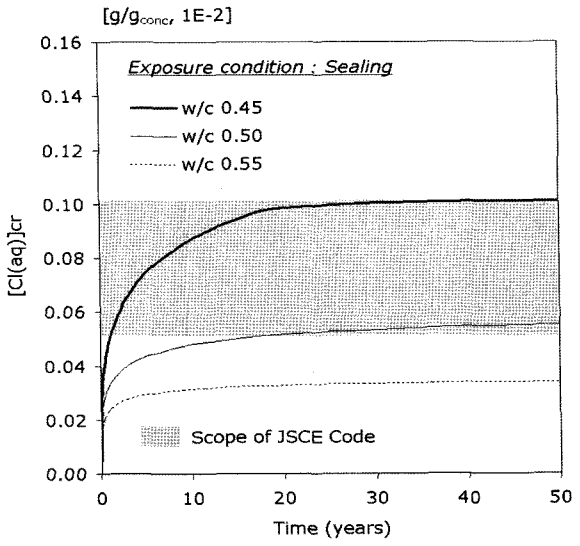

Fig. 9 Time evolution of critical threshold chloride content of sealed concrete

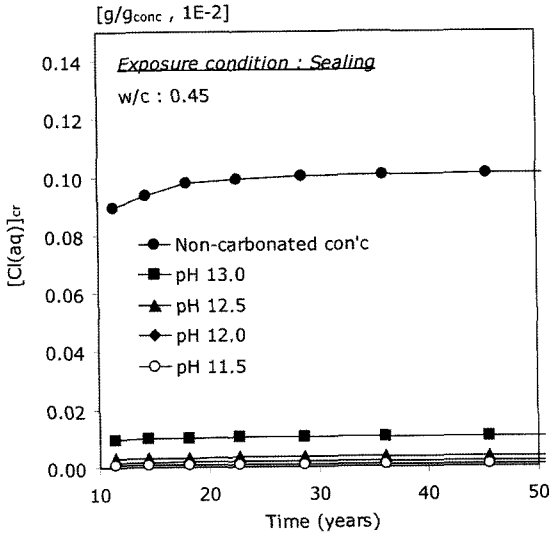

Fig. 11 Effect of carbonation on critical chloride content of concrete with *w/c* 0.45

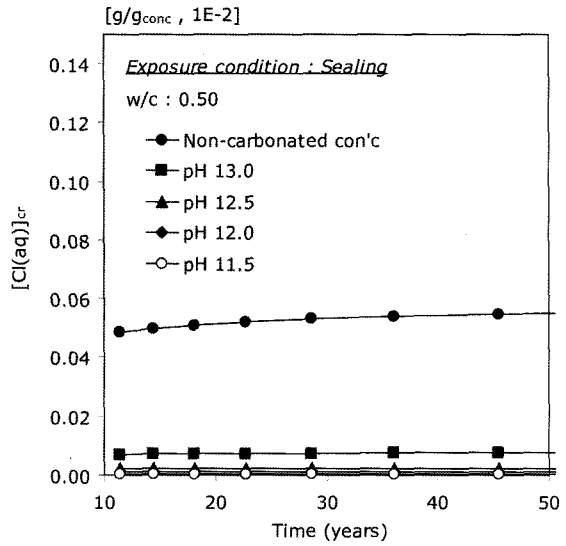

Fig. 12 Effect of carbonation on critical chloride content of concrete with *w/c* 0.50

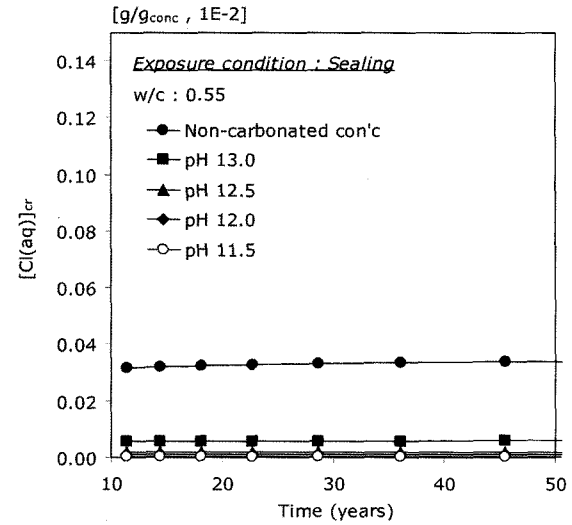

Fig. 13 Effect of carbonation on critical chloride content of concrete with *w/c* 0.55

변수로, 탄산화된 콘크리트의 임계 염소이온량을 계산하여 보인 결과가 Figs. 11~13이다. 여기서, 탄산화된 콘크리트도 비탄산화된 콘크리트와 마찬가지로 시간에 따라 임계 염소이온량이 상승하는 경향을 보였다. 또한, 탄산화로 인하여 pH가 13.0 정도로 미세히 감소하여도 임계 염소이온량은 큰 폭으로 감소하는 추이를 보였다. 이는 식 (15)에서 알 수 있듯이 pH가 13.0이하면 OH 농도는 큰 폭으로 감소하기 때문이다. 특히, pH가 11.5로 저하되면 임계 염소이온량은 0에 가까운 극단적으로 낮은 값을 갖는데, 이는 염소이온에 의한 철근부식과 관계없이 탄산화로 인하여 철근 표면의 부동태 피막이 이미 파괴되었기 때문이다. 즉, 탄산화된 콘크리트는 이미 탈부동태화되었기 때문에 임계 염소이온량은 더이상 철근부식 유무를 판단할 수 있는 지표가 되지 못하므로 복합열화에 따른 철근부식 속도의 관점에서 열화에 대한 연구가 다루어져야 할 것으로 생각된다.

한편, 물-시멘트비가 높은 콘크리트보다, 물-시멘트비가 낮은 콘크리트에서 탄산화로 인하여 임계 염소이온량이 큰 폭으로 감소하는 추세가 더욱 뚜렷하였다. 이는 물-시멘트비가 낮은 콘크리트가 높은 시멘트량이 이용되어 OH이온량이 많이 생성되었으나, 물-시멘트비가 적은 콘크리트보다 탄산화로 인하여 pH 및 OH 값이 감소되는 폭이 상대적으로 컸기 때문이다. 그러나 비탄산화된 콘크리트와 같이, 탄산화된 콘크리트의 임계 염소이온량도 물-시멘트비가 높은 콘크리트에서 높은 추이를 보였다.

향후, 본 연구에서 제안한 탄산화된 콘크리트의 임계 염소이온량의 해석 방법은 탄산화와 염소이온의 복합 열화에 의한 화학 반응 메커니즘에 기인하여, 내구 수명 예측 기법의 개발 및 다양한 시나리오의 구축에 유용하게 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

1) 시멘트의 수화의 진행에 따라 콘크리트의 공극수내 수산기이온의 화학적 농도, 공극수량, 탄산화의 영향 등을 고려하여 임계 염소이온량을 시간의 함수로 표현하였으며 물-시멘트비가 낮고 시간이 경과할수록 임계 염소이온량은 높게 나타났다.
2) 경화 전 콘크리트에서는 염소이온량이 극히 낮을지라도 철근부식이 유발될 수 있는 것으로 나타났다. 따라서, 콘크리트 타설시 염소이온량의 유입에 대하여 엄격히 제어되어야 한다.
3) 본 연구에서 얻은 재령 28일째의 임계 염소이온량은 ACI Committee 201의 제안치와 매우 유사한 수준이었다. 또한, 물-시멘트비 50%인 콘크리트의 장기 재령에 대한 임계 염소이온량값은 JSCE의 기준치를 만족시켰다.
4) 탄산화는 임계 염소이온량을 심각히 저하시킨다. 즉, pH가 11.5이하로 감소되면 임계 염소이온량은 0에 가까운 수준으로 크게 감소하였는데, 물-시멘트비가 낮은 콘크리트에서 그 감소폭은 뚜렷하였다.
5) 이상의 결과를 종합하면, 임계 염소이온량은 배합, 시간 및 노출 환경적 조건 뿐 만 아니라 탄산화의 영향에 따라서도 큰 폭의 차이를 보였다. 향후, 본 연구를 기초로 한 탄산화 진행에 따른 염소이온 침투의 복합열화를 고려한 내구 수명 예측시에도 본 연구 결과가 유용할 것으로 기대된다.

참고문헌

1. D. A. Hausmann, "Steel Corrosion in Concrete. How does it occur?", *Journal of Materials Protection*, Vol.5, 1967, pp.19~23.
2. V. K. Gouda, "Corrosion and Corrosion Inhibition of Reinforcing Steel", *British Corrosion Journal*, Vol.5, 1970, pp.198~203.
3. S. Goni and C. Andrade, "Synthetic Concrete Pore Solution Chemistry and Rebar Corrosion Rate in the Presence of

Chlorides", *Cement and Concrete Research*, Vol.20, 1990, pp.525~539.
4. V. K Gouda and W.Y. Halaka, "Corrosion and Corrosion Inhibition of Reinforced Steel", *British Corrosion Journal*, Vol.5, 1970, pp.204~208.
5. C. Andrade and C. L. Page, "Pore Solution Chemistry and Corrosion in Hydrated Cement System Containing Chloride Salt", *Cement and Concrete Research*, Vol.21, 1986, pp.49~53.
6. C. M. Hansson and B. Sorensen, *The Threshold Concentration of Chloride in Concrete for Initiation of Reinforcement Corrosion*, Corrosion Rates of Steel in Concrete, ASTM Spec Tech Publish, 1988, pp.3~16.
7. P. Lambert, C. L. Page, and P. R. W. Vassie, "Investigation of Reinforcement Corrosion Electrochemical Monitoring of Steel in Chloride Contaminated Concrete", *Material Structures*, Vol.24, 1991, pp.351~358.
8. O. A. Kayyali and M. N. Haque, "The Ratio of Cl^-/OH^- in Chloride Contaminated Concrete", *Magazine of Concrete Research*, Vol.47, 1995, pp.235~242.
9. S. E. Hussain, S. E. Rasheeduzzafar, A. Al-Musallam, and A.S. Al-Gahtani, "Factors Affecting Threshold Chloride for Reinforcement Corrosion in Concrete", *Cement and Concrete Research*, Vol.25, 1995, pp.1543~1555.
10. P. Schiessel and W. Breit, "Local Repair Measures at Concrete Structures Damaged by Reinforcement Corrosion", *Proceedings of the Fourth International Symposium on Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction*, SCI, Cambridge, 1996, pp.525~534.
11. M. D. A. Thomas, J. D. Matthews, and C. A. Haynes, *Chloride Diffusion and Reinforcement Corrosion in Marine Exposed Concretes Containing PFA*, Corrosion of Reinforcement in Concrete, Elsevier, Warwickshire, UK, 1990, pp.198~212.
12. M. Thomas, "Chloride Thresholds in Marine Concrete", *Cement and Concrete Research*, Vol.26, 1996, pp.513-519.
13. B. B. Hope and A. K. C. Ip, "Chloride Corrosion Threshold in Concrete", *ACI Materials Journals*, July-August, 1987, pp.306~314.
14. B. H. Oh, S. Y. Jang, and Y. S. Shin, "Experimental Investigation of the Threshold Chloride Concentration for Corrosion Initiation in Reinforced Concrete Structures", *Magazine of Concrete Research*, Vol.55, No.2, 2003, pp.117~124.
15. S. E. Hussain, A. S. Al-Gahtani, and Rasheeduzzafar, "Chloride Threshold for Corrosion of Reinforcement in Corrosion", *ACI Material Journal*, Vol.93, No.6, 1996, pp.1~5.
16. K. van Breugel, *Simulation of Hydration and Formation of Structures in Hardening Cement-Based Materials*, Ph.D Dissertation, TU Delft, the Netherlands, 1991.
17. R. J. van Eijk and H. J. H. Brouwers, "Prediction of Hydroxyl Concentrations in Cement Pore Water using a Numerical Cement Hydration Model", *Cement and Concrete Research*, Vol.30, 2000, pp.1801~1806.
18. CEB, *Durable Concrete Structures: Design Guide*, 2nd Edition, Thomas Telford, London, 1992.
19. J. P. Broomfield, *Corrosion of Steel in Concrete*, E&FN SPON, London, UK, 1997.
20. S. Diamond, "Chloride Concentrations in Concrete Pore Solutions Resulting from Calcium and Sodium Chloride Admixtures", *Cement, Concrete, and Aggregate*, Vol.8, No.2, 1986, pp.97~102.
21. ACI Committee 222R-01, *Protection of Metals in Concrete against Corrosion*, Manual of Concrete Practice, ACI, 2002.
22. ACI Committee 201, *Durability of Concrete, Manual of Concrete Practice*, ACI, 2002.
23. JSCE, *Concrete Standard Specification*, Part of Durability, 1999.

요 약 철근의 부식을 유발하는 임계 염소이온량에 대한 연구는 콘크리트 구조물의 건전성을 판단하고 내구성 설계 기법에 필요한 핵심적인 재료 물성치 임에도 그값이 아직도 모호한 실정이다. 임계 염소이온량에 대한 대부분의 문헌들은 임의의 시간에 실험적 방법에 의하여 전 염소이온량을 구하는데 집중하였다. 또한, 다수의 문헌들은 대다수의 콘크리트에서 탄산화가 진행되고 있음에도 비탄산화된 콘크리트를 대상으로 실험하여 임계 염소이온량을 결정하고 있다. 그러나, 임계 염소이온량은 시멘트량, 시멘트계 재료의 종류, 염소이온의 고정화, 수산기이온 등과 같은 다양한 인자에 의하여 지배된다. 그러므로 다양한 배합조건에서 이러한 인자들을 고려할 수 있는 단일화된 해석적 기법의 개발이 필요하다. 본 연구의 목적은 이러한 다양한 요인을 고려하여 임계 염소이온량의 해석적 기법을 개발하는 것이다. 배합 조건, 노출 환경, 공극수의 화학적 발현 특성, 탄산화 등과 같은 다양한 인자들이 고려되었다. Gouda의 실험적 결과인 공극수내의 [Cl] / [OH]의 비율을 토대로 임계 염소이온량을 구할 수 있는 해석 기법이 정립되었다. 이는 시멘트계 재료의 수화 시뮬레이션 프로그램인 HYMOSTRUC을 이용하여 질량 단위로 구해졌으며 발표된 실험적 결과 및 관련 코드와 비교되었다. 본 연구의 접근 방법은 해사 혹은 해수와 같은 염소이온의 도입원 조건에 따라서 임계 염소이온량을 결정할 수 있는 합리적 해를 제공해줄 수 있을 것으로 기대된다.

핵심용어 : 임계 염소이온량, 자유 염소이온량, 탄산화