

## 해안환경하에 있는 콘크리트의 염분침투해석

조선규\* · 전 귀\*\* · 신치범\*\*\*

(97년 10월 9일 접수)

### The Analysis of Chloride Ion Penetration into a Concrete Structure in Marine Environment

Sun-Kyu Cho\* · Gui Jeon\*\* · Chee-Burm Shin\*\*\*

**Key Words** : Cholride ion penetration(염분침투), diffusion of chloride ion(염분확산), reinforcement corrosion(철근부식), marine environment(해안환경)

#### Abstract

An increase of concrete construction in marine environments as well as an increasing use of marine aggregate at the mixing stage of concrete has provoked an important problem. A high concentration of chloride ion in the vicinity of steel bars in concrete is the principal cause of premature reinforcement corrosion in concrete structures. In this study, the behavior of chloride ions introduced into concrete from concrete surface by marine environment was analysed. 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 reactions of chloride ions with solid phase was presented. Finite element method was employed to carry out numerical analysis. The results of this study may be used to predict the onset of reinforcement corrosion and to identify the maximum limit of chloride ions contained in concrete admixtures.

#### 1. 서 론

최근 콘크리트 구조물의 조기열화가 문제되고 있는데, 특히 해수중 또는 해안부근에 건설된 콘크리트 구조물은 해수의 영향을 받아 콘크리트 내부로 염분이 침투되고, 콘크리트 속에 매입된 철근은

부식이 촉진되어 열화가 발생되고 있다. 또한 해상 구조물의 건설빈도가 증가하고 하천사 고갈에 의한 해사의 사용이 증가함에 따라 염해에 의한 문제는 더욱 심각해지고 있다<sup>1)</sup>.

본 연구에서는 해안환경하에 있는 콘크리트 구조물을 대상으로 외부로부터 침투해 들어오는 침

\* 정회원, (주)서영기술단 전무

\*\* 정회원, 동양중앙연구소 실장

\*\*\* 정회원, 아주대학교 화학공학과 부교수

입염분에 대하여 콘크리트 내부에서의 염분 이동 현상을 추적할 수 있는 모델<sup>(2),(3),(4)</sup>을 제시하고 실험을 통한 검증을 실시하였다. 해석에 사용한 모델은 염분의 확산과 화학반응 등의 현상을 포함하고 있으며, 해석에는 유한요소법을 사용하였다. 본 수치 해석의 결과는 철근부식 발생시기의 예측, 콘크리트의 염분 허용치 설정, 철근부식으로 인한 내구년 수 판정자료 등 다양한 분야에 활용될 수 있다.

## 2. 염분 확산해석 모델

### 2.1 해석대상 모델

해석대상 구조물은 내용년수 30년이 된 해안환경하에 있는 교량이며, 해석모델로는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 SUPPORT BEAM, RC PILE을 선정하였다. 주철근의 위치(철근의 덮개)는 콘크리트 표면으로부터 각각 3cm, 6cm, 2.5cm 떨어진 곳이다. Fig. 2는 해석대상 부위 및 경계조건을 나타낸 것이다.

### 2.2 지배방정식

염분이 콘크리트 속에서 흡착되고 탈착되는 화학반응과 Ficks의 확산을 고려한 물질수지식은 식

(1), 식(2) 및 식(3)과 같으며, Fig. 2에 나타낸 각 경계에서 적용한 조건은 식(4)에서 식(6)까지와 같다.<sup>5)</sup>

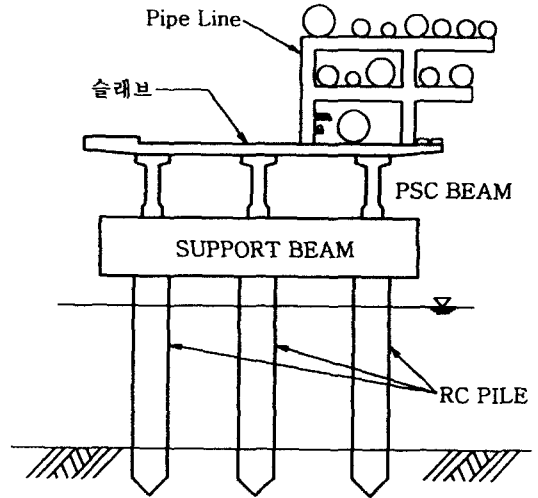


Fig. 1 해석대상 교량 단면도

$$\frac{d(\epsilon f [Cl^{-}(aq)])}{dt} = \nabla^2(D_{e,Cl^{-}} [Cl^{-}(aq)]) - r \quad \text{in } \Omega \quad (1)$$

$$\frac{d[Cl^{-}(s)]}{dt} = r \quad \text{in } \Omega \quad (2)$$

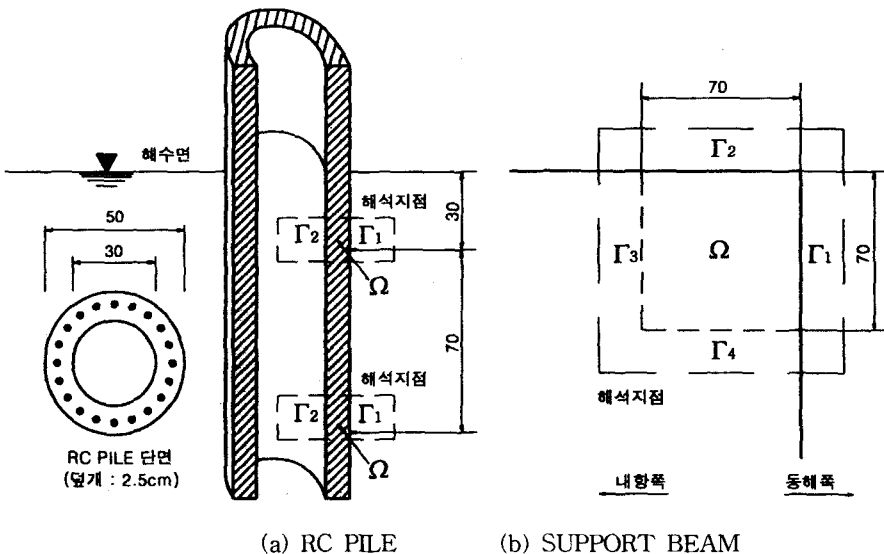


Fig. 2 해석대상 부위 및 경계조건

Table 1 파라미터 및 경계조건

해석대상 부위		파라미터					경계조건		
		$\epsilon$	$f$	$D_e$ ( $\times 10^{-12} m^2/s$ )	$k_a$ ( $\times 10^{-5} m^3/mol\cdot s$ )	$[Cl^-(s)]_{sat}$ ( $mol/m^3$ )	$K_{eq}$ ( $\times 10^{-2} m^3/mol$ )	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$
SUPPORT BEAM		0.2	0.7	1.90	1	214	1.64	0.25	0.20
RC PILE	비말대	0.1	1	0.16	1	150	1.64	0.42	0.18
	해수중	0.1	1	0.16	1	170	1.64	1.25	0.38

$$r = k_a \epsilon f [Cl^-(aq)] ([Cl^-(s)]_{sat} - [Cl^-(s)]) - \frac{k_a}{K_{eq}} [Cl^-(s)] \quad (3)$$

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

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

$$\frac{d[Cl^-(aq)]}{dn} = 0 \quad \text{at } \Gamma_3, \Gamma_4 \quad (6)$$

해석에 사용된 파라미터와 경계조건은 Table 1 과 같으며, 이들 값은 실험에 의해 구한 것과 참고 문헌 5.에서 제시하고 있는 값을 사용하였다.

### 3. 콘크리트 내의 염화물이온 농도 측정

콘크리트 내의 염화물이온 농도분포를 구하기 위하여 SUPPORT BEAM 및 RC PILE로부터 지름 10cm, 길이 10cm이상의 코아시험체를 채취하였다. 채취한 코아시험체는 콘크리트용 절단기로 절단하여, 하나의 코아시험체에 대하여 두께 20mm의 슬라이스 5개씩을 준비하였다.

이들 슬라이스는 시멘트페이스트 부분만을 취하여 분말로 만든 후 ASTM D 1820 및 ASTM C 114에 근거한 전위차측정법을 사용하여 염화물 이온량에 대한 정량분석을 실시하였다. 전위차측정법에 의한 전염화물 이온량 및 가용성염화물 이온량 분석법의 개략은 다음과 같다.

#### 3.1 전염화물 측정법

- ① 채취한 코아에서 시멘트 페이스트 10g을 취한

다

- ② 250ml 비이커에 시멘트 페이스트 10g과 증류수 75ml을 넣어 혼합한다.
- ③ 1 : 1 질산 용액 25ml를 서서히 넣고 덩어리가 없도록 유리 막대로 저어준다.
- ④ 염화물이 충분히 용해될 수 있도록 시료를 교반한다.
- ⑤ 시료에 3ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%)용액을 넣는다.
- ⑥ Magnetic stirrer을 작동시키면서, Methyl Orange 용액 3방울을 넣는다.
- ⑦ 시료를 흡인 여과 한다.( 증류수 25ml로 4회 세척)
- ⑧ 비이커를 증류수로 헹군 후 여과 용액을 따른다.
- ⑨ 상온의 온도로 Hot Plate를 작동하면서 0.05N NaCl 2ml을 넣는다.
- ⑩ 전위차를 측정하기 위한 ISE전극과 SCE전극을 설치한 후, Magnetic Stirrer를 작동하면서 질산은(AgNO<sub>3</sub>)를 0.2ml씩 떨어뜨린다.
- ⑪ 질산은을 떨어뜨리면서 변하는 전위를 기록한다.
- ⑫ 당량점에 가까워지면 질산은을 0.1m씩 떨어뜨린다.
- ⑬ 당량점이 확인된 후 실험을 마친다.

#### 3.2 가용성염화물 측정법

- ① 채취한 코아에서 시멘트 페이스트 10g을 취한다
- ② 250ml 비이커에 시멘트 페이스트 10g과 증류수 50ml을 넣어 혼합한다.
- ③ 비이커를 Hot Plate위에 올려놓고 50℃의 온도

에서 5분간 교반한다.

- ④ 상온에서 서냉시킨다.
- ⑤ 시료를 흡입 여과한다.( 증류수 25ml로 4회 세척)
- ⑥ 시료에 3ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%)용액 및 3ml의 질산(HNO<sub>3</sub>)을 넣는다.
- ⑦ 수초간 Hot Plate위에서 끓인다.
- ⑧ 상온의 온도로 Hot Plate를 작동하면서 0.05N NaCl 2ml을 넣는다.
- ⑨ 전위차를 측정하기 위한 ISE전극과 SCE전극을 설치한 후, Magnetic Stirrer를 작동하면서 질산은(AgNO<sub>3</sub>)를 0.2ml씩 떨어뜨린다.
- ⑩ 질산은을 떨어뜨리면서 변하는 전위를 기록한다.
- ⑪ 당량점에 가까워지면 질산은을 0.1ml씩 떨어뜨린다.
- ⑫ 당량점이 확인된 후 실험을 마친다.

### 3.3 염화물 함유량 계산

염화물이온함유량은 다음 식으로 계산된다.

$$Cl^{-}(\%) = \frac{3.5453 \times (VN - 0.1)}{W} \quad (7)$$

V : 당량점에서의 AgNO<sub>3</sub>의 가적량(ml)

N : AgNO<sub>3</sub>의 Normality(0.05)

W : 시멘트 페이스트 시료의 무게(g)

## 4. 해석결과 및 고찰

본 해석모델의 합리성을 검증하기 위해 Fig. 2에 나타난 각 해석대상지점에 대하여 염분량을 실험에 의해 분석하였으며, 이 결과는 각 위치에서의 시간적 염분농도분포 해석결과와 비교 검토를 실시하였다.

### 4.1 해석모델의 검증 및 염분이동현상

Fig. 3 및 Fig. 4는 RC PILE의 비말대 및 해수중에서의 전염분과 가용성염분의 농도분포를 나타낸 것이다. Fig. 3으로부터 비말대의 경우 RC PILE 염분농도는 표면부위를 제외하고는 전반적으로 해석치가 실험결과를 잘 재현하고 있음을 알 수 있다.

또한, Fig. 4의 수중 RC PILE의 경우에도 비말대의 경우와 동일한 결과를 나타내고 있다.

Fig. 5는 SUPPORT BEAM의 모서리 부분(모서리로부터 10cm 떨어진 곳)에 대한 가용성염분의 농도분포에 대한 실험치와 해석치를 나타낸 것이다. 이 그림에서부터 콘크리트 표면부근의 염분농도는 실험치가 해석치에 비하여 매우 작게 나타났으며, 내부 콘크리트는 실험치와 해석치가 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 표면부 콘크리트에서 실험에 의한 염분농도가 매우 적게 분석된 것은 중성화에 의한 염분의 용출, 이동 및 농축 현상<sup>(6,7)</sup>의 결과로서 본 해석에서는 이 영향이 고려되어 있지 않다. 이들 현상은 매우 복잡한 물리·화학적반응을 포함하고 있는 것으로서 여기서는 향후의 연구과제로 한다.

본 해석 모델은 중성화 영향에 의한 염분의 농축 및 이동현상까지를 고려한 것은 아니다. 그러나 콘크리트 표면 부근에서의 염분이동현상 평가에는 다소 정밀도가 떨어지지만, 대상구조물이 30년 경과하였고, 또 염분정량실험에서 골재의 영향 등이 크게 작용하고 있다는 점 등을 감안한다면 본 연구에서 제안하고 있는 해석방법은 콘크리트의 염분이동현상을 파악하는데 유용한 자료를 제시할 수 있는 것으로 판단된다.

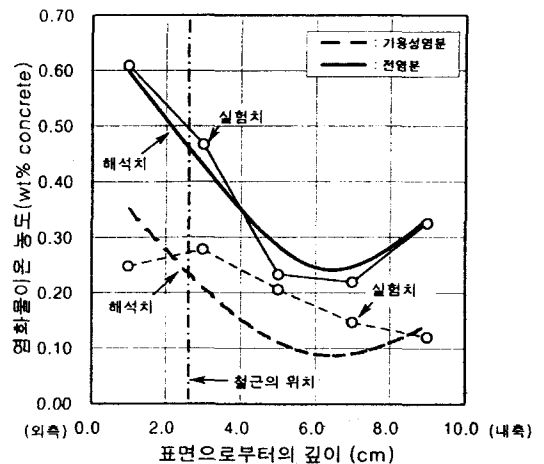


Fig. 3 염분 농도분포 (RC PILE 비말대)

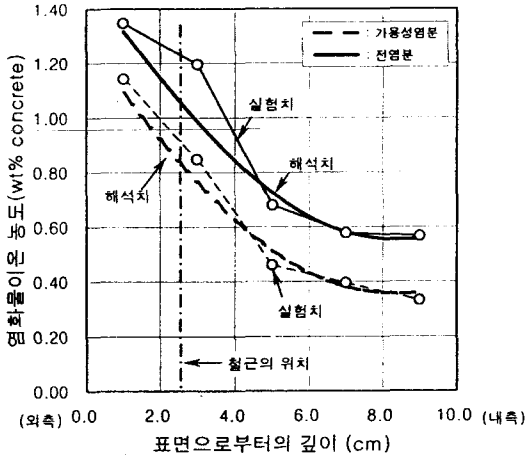


Fig. 4 염분 농도분포 (RC PILE 수중)

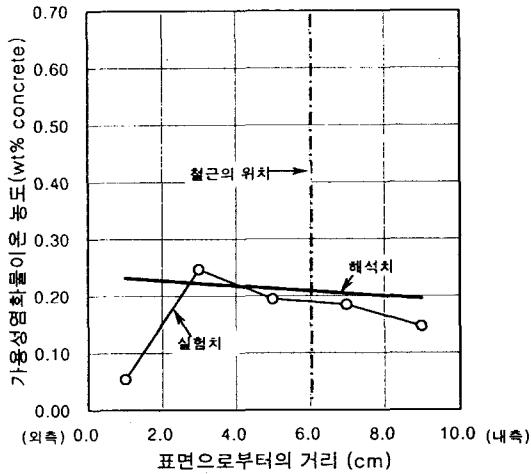


Fig. 5 염분 농도분포 (SUPPORT BEAM)

4.2 염분의 시간적 변화 및 철근 발청시기 평가

(1) RC PILE

Fig. 6 및 Fig. 7은 RC PILE에 대하여 비말대 및 수중에서의 재령에 따른 염분 이동현상에 대한 해석결과를 나타낸 것이다. 이들 그림으로부터 재령 초기에는 염분의 농도분포는 곡선으로서 표면부의 농도경사가 매우 급하게 나타나고 있으나, 재령의 증가와 함께 점점 농도경사가 완만해지면서

직선적으로 되어가는 것을 알 수 있다. 이는 농도 경사에 의하여 염분의 농도가 높은 쪽에서 낮은 쪽으로 확산되면서 재령의 증가와 더불어 화학적평형을 이루려 하기 때문으로 생각된다.

시간이 경과하여 정상상태에 도달하게 되면 농도분포곡선은 일정한 기울기를 가진 직선이 되며 농도변화는 더 이상 발생되지 않게 된다. 이것은

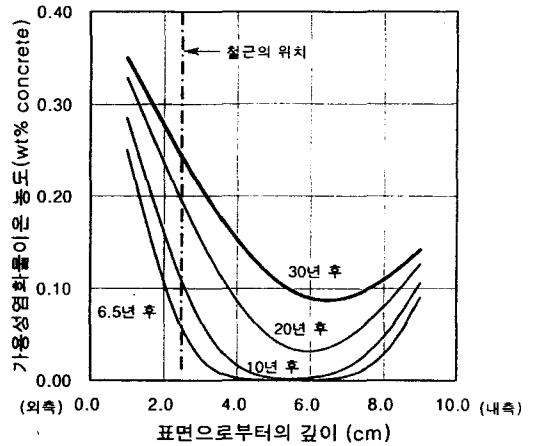


Fig. 6 재령에 따른 염분이동현상 (RC PILE 비말대)

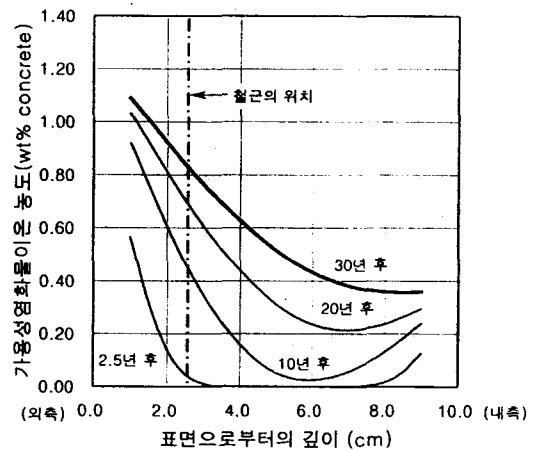


Fig. 7 재령에 따른 염분이동현상 (RC PILE 수중)

확산작용이 멈춘 것이 아니라 확산은 계속적으로 이루어 지지만 염분이 콘크리트 속으로 침입하는 속도와 외부로 용출되는 속도가 서로 같아지기 때문에 실제적으로는 확산에 의한 물질이동은 계속되는 것을 의미한다.

철근을 부식시키는 데 직접적인 영향을 주는 것은 가용성염분으로서 일반적으로 발청임계농도는 콘크리트중량의 0.05%로 알려져 있다<sup>3),5)</sup>. 따라서 본 해석대상 구조물의 발청시점은 Fig. 6 및 Fig. 7로부터 비말대의 경우 덮개 2.5cm인 철근의 발청시점은 약 6.5년, 수중의 경우는 약 2.5년으로 평가할 수 있다.

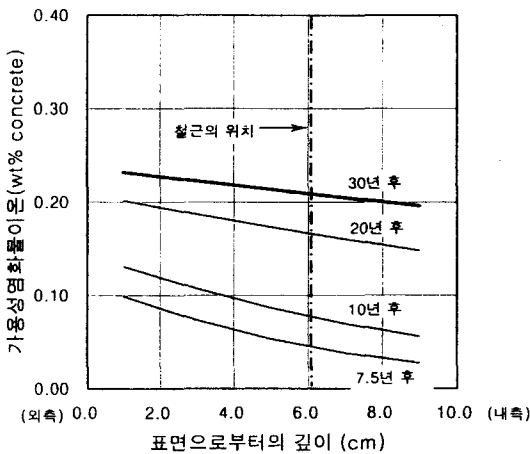


Fig. 8 재령에 따른 염분이동현상 (SUPPORT BEAM)

(2) SUPPORT BEAM

Fig. 8은 SUPPORT BEAM에 대하여 재령에 따른 염분의 농도변화 해석치를 나타낸 것이다. 이 그림으로부터 덮개가 6cm인 철근의 발청시점은 약 7.5년으로 해석되어 30년이 경과한 시점에서는 이미 철근이 부식되었거나 부식이 진행중인 것으로 판단된다.

5. 결론

본 연구는 콘크리트 구조물의 염분의 확산과 화

학반응을 물질이동 및 확산식을 이용하여 모델화한 것으로, 유한요소법을 이용하여 해석을 실시하였다. 또한 해석결과의 타당성을 입증하기 위하여 실험결과와 비교 검토를 실시하였다. 본 연구의 범위내에서 얻은 결과를 요약하면 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

1. 본 연구에서 제안하고 있는 해석방법은 중성화에 의한 염분의 농축 및 이동현상이 일어나는 콘크리트 표면부근을 제외하면 전반적으로 해석치와 실험치가 거의 일치하고 있어 콘크리트의 염분이동현상을 파악하는데 유용한 수단임이 입증되었다.
2. 재령 초기에는 염분의 농도분포는 곡선으로서 표면부의 농도경사가 매우 급하게 나타나고 있으나, 재령의 증가와 함께 점점 농도경사가 완만해지면서 직선적으로 되어가는 것을 알 수 있다. 이는 물질이동에 의한 화학적 평형을 나타내고 있는 것으로서 모델의 타당성을 의미하고 있는 것으로 생각된다.
3. 철근을 부식시키는 가용성염분의 발청임계농도를 콘크리트중량의 0.05%로 하면, 비말대 RC PILE(철근덮개 2.5cm)의 경우는 6.5년, 수중의 경우는 2.5년으로 평가되었으며, SUPPORT BEAM(철근 덮개 6cm)은 약 7.5년으로 평가되었다.
4. 이상의 결과로부터 본 연구에서 제시하고 있는 해석모델은 철근부식으로 인한 내구년수 판정 자료, 철근발청시기의 예측 및 염분함유량의 허용치 설정 등에 유용한 자료로 활용할 수 있을 것으로 생각된다.

기호설명

- [ $Cl^- (aq)$ ] : 콘크리트에서의 액체상 염화물이온의 몰 농도( $mol/m^3$ )
- [ $Cl^- (s)$ ] : 콘크리트에서의 고체상 염화물이온의 몰 농도( $mol/m^3$ )
- [ $Cl^- (s)_{sat}$ ] : 콘크리트에서의 염화물이온의 포화 몰 농도( $mol/m^3$ )
- $D_{e,cl^-}$  : 콘크리트에서의 염화물이온의 유효확산계

수 ( $m^2/sec$ )

$\epsilon$  : 콘크리트의 공극율

$j$  : 콘크리트 공극 속에서의 공극수의 분포와 포화 정도를 나타내는 상수

$k_a, k_d$  : 각각 염화물이온의 흡착 및 탈착 상수

$\gamma_a, \gamma_d$  : 각각 염화물이온의 흡착 및 탈착 속도

$$K_{eq} = \frac{k_a}{k_d}$$

### 참고문헌

1. P.K.Mehta and P.J.M. Monterio, Concrete; Properties, and Materials, 2nd ed., Prentice-Hall, 1993.
2. 여경윤, 김은겸, 신치범, 조원일, 「콘크리트에 대한 염화물 이온 침투예측 모델」, 한국콘크리트학회 봄학술발표논문집, 1997, pp.149~154
3. E.K.Kim, K.Y.Yeau, C.B.Shin, W.I.Cho, *Finite Element Analysis of Chloride Ion Intrusion into Concrete Structure*, ICCCB-Ⅶ, Vol.2, 1997. pp.981~986
4. 김은겸, 신치범, 이윤환, 「콘크리트 구조물의 염화물이온 침투거동 해석」, 한국콘크리트학회 논문집 Vol.9 No.6, 1997, pp.233~241
5. 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
6. 小林一輔, 白木亮司, 河合研至, 「炭酸化によって引き起こされる中の鹽化物, 硫黄化合物及びアルカリ化合物の移動と濃縮」, 日本コンクリート工學論文集, Vol.1 No.2, 1990, pp.69~82
7. 岸谷孝一, 樫野紀元, 「海砂を用いたコンクリートの鹽分の移動」, 日本コンクリート工學年次講演會 講演論文集, Vol.2, 1980, pp.1~4