물리화학적 메커니즘에 기인한 콘크리트의 염화물 흡착 등온에 대한 모델링

Integrated Modeling of Chloride Binding Isotherm of Concrete Based on Physical and Chemical Mechanisms

윤 인 석*
Yoon, In-Seok

Abstract

Over the past few decades, a considerable number of studies on the durability of concrete have been carried out extensively. A lot of improvements have been achieved especially in modeling of ionic flows. However, the majority of these researches have not dealt with the chloride binding isotherm based on the mechanism, although chloride binding capacity can significantly impact on the total service life of concrete under marine environment.

The purpose of this study is to develop the model of chloride binding isotherm based on the individual mechanism. It is well known that chlorides ions in concrete can be present; free chlorides dissolved in the pore solution, chemical bound chlorides reacted with the hydration compounds of cement, and physical bound attracted to the surface of C-S-H grains. First, sub-model for water soluble chloride content is suggested as a function of pore solution and degree of saturation. Second, chemical model is suggested separately to estimate the response of binding capacity due to C-S-H and Friedel's salt. Finally, physical bound chloride content is estimated to consider a surface area of C-S-H nano-grains and the distance limited by the Van der Waals force.

The new model of chloride binding isotherm suggested in this study is based on their intrinsic binding mechanisms and hydration reaction of concrete. Accordingly, it is possible to characterize chloride binding isotherm at the arbitrary stage of hydration time and arbitrary location from the surface of concrete. Comparative study with experimental data of published literature is accomplished to validity this model.

1. 서 론

염화물의 침투로 인한 철근 콘크리트 구조물의 열화 기구 및 예측기법에 대한 연구는 전세계적인 관심사이다. 최근, 국내 외에서 이에 대한 실험 및 해석적 연구가 광범위하게 진행되어 왔으며 관련코드에 콘크리트 내구성 확보 방안 및 설계 지침에 반영되고 있다. 그런데, 해양성 환경에 위치한 콘크리트의 열화의 예측에 대한 대부분의 해석적 연구들은 침투에 대한 해석적 기법에 집중되어 왔으며, 시멘트의 재료적 특성에 기인한 염화물 고정화력을 추정할 수 있는 체계적인 이론적 해석 기법의 연구사례는 매우 드물다.

일반적으로 콘크리트 내부에 침투된 염화물량의 일부는 시멘트 내부의 수화물과 반응 및 조직구조 표면과의 물리적 상호작용력에 의하여 일부 흡착되며 이는 철근부식과는 무관한 것으로 알려져 있다. 지금까지 제시된 염화물의 고정화력을 표현할 수 있는 대표적 모델로는 화학적 흡착 이론에 근거한 Langmuir 모델 혹은 Freundlich 모델 등으로서 수용성 염화물량과 고정 염화물량의 농도별 비선형 함수 만을 묘사할 뿐, 시간의존성 및 콘크리트 표면으로부터의 위치에 따른 조건 등을 고려하면서 각 메카니즘에 입각한 모델의 개발에 대한 연구사례는 찾아보기 어렵다. 더우기 염화물 이온의 흡착량은 도입된 시기에 따라서 상이하다. 즉, 콘크리트 구조물의 건설시, 해사의

* 정회원, 네델란드 TU Delft, CiTG, Microlab, 박사후 연구원

사용과 같이 생콘크리트에 선혼입된 경우와 추후 시간의 경과에 의해 해수가 침투된 경우 등, 시간조건에 따라 상이한 염화물 고정화력을 갖는다. 이는 이미 콘크리트 내의 수분함량과 같은 미세기후 환경 조건 및 시멘트의 물리, 화학적 재료 특성에도 의존된다. 본 연구의 목적은 염소이온 침투로 인한 콘크리트의 열화에 대한 연구의 일환으로 시멘트의 수화반응 모델에 기인한 염화물의 고정화 흡착 모델을 개발하는 것이다. 염화물량의 종류는 염화물의 흡착을 유발하는 각 세부적 메카니즘에 기인한 통합적 흡착 모델 기법을 정립하였다.

2. 염화물 흡착 등온 모델

2.1 콘크리트의 수화반응

시간경과에 따른 콘크리트의 성능을 평가하기 위해서 시멘트 내의 클링커 광물학적 조성물에 대한 각각의 수화반응물은 다음과 같이 표현된다. 이때, i는 C_3S, C_2S, C_4AF, C_3A 등의 각 광물학적 조성물을 지칭한다.

$$2C_3S + 6H \xrightarrow{r_{H,C_3S}} C_3S_2H_3 + 3CH \quad (1) \qquad 2C_2S + 4H \xrightarrow{r_{H,C_2S}} C_3S_2H_3 + 3CH \quad (2)$$

$$C_4AF + 2CH + 2C\bar{S}H_2 + 18H \xrightarrow{r_{H,C_4AF}} C_8AF\bar{S}_2H_{24} \quad (3) \qquad 2C_3A + C\bar{S}H_2 + 10H \xrightarrow{r_{H,C_3A}} C_4A\bar{S}H_{12} \quad (4)$$

$$C_4AF + 4CH + 22H \xrightarrow{r_{H,C_4AF}} C_8AFH_{26} \quad (5) \qquad 2C_3A + CH + 12H \xrightarrow{r_{H,C_3A}} C_4AH_{13} \quad (6)$$

클링커 조성 광물 i에 대한 화학반응 속도 및 수화초기 단계에서 콘크리트에 존재하는 시멘트의 광물학적 조성물 i의 초기농도는 다음과 같다.

$$r_{H,i} = -\frac{d[i]}{dt} = \frac{k_{H,i}[i]^{n_i}}{[i]_o^{n_i-1}} \quad (7) \qquad [i]_o = \frac{m_i m_{cl} \rho_c (1 - V_{air})}{MW_i \left(1 + \frac{w}{c}\frac{\rho_c}{\rho_w} + \frac{a}{c}\frac{\rho_c}{\rho_{agg}}\right)} \quad (8)$$

여기서, $r_{H,i}$: 화학조성물 i 의수화속도 반응상수, $[i]$: 임의 시간에 대한 화학조성물 i 의농도, $[i]_o$: 화학조성물 i 의 초기 농도 m_i : 클링커 조성광물 i 의 중량비율 (kg/m^3), m_{cl} : 클링커 조성광물 i 의 중량비율(kg/m^3), ρ_c : 시멘트의 밀도(kg/m^3), ρ_w : 물의 밀도(kg/m^3), ρ_{agg} : 골재의 밀도(kg/m^3)이다. 각 임의 시간 단계별로 각 수화물이 전체 수화총량에서 차지하는 비율을 토대로 각 수화물의 생성량 및 소비량은 다음과 같이 화학양적으로 표현할 수 있다.

$$F_i(t) = 1 - \frac{[i]}{[i]_o} = 1 - [1 - k_{H,i} t(1 - n_i)]^{1/(1-n_i)} \quad (9) \qquad [C-S-H] = \frac{1}{2}[C_3S]_o F_{C_3S} + \frac{1}{2}[C_2S]_o F_{C_2S} \quad (10)$$

$$[C_3S] = [C_3S]_o(1 - F_{C_3S}) \quad (11) \qquad [C_2S] = [C_2S]_o(1 - F_{C_2S}) \quad (12)$$

$$[C_3A] = [C_3A]_o(1 - F_{C_3A}) \quad (13) \qquad [C_4AF] = [C_4AF]_o(1 - F_{C_4AF}) \quad (14)$$

Table 1 Parameters of major constituents of OPC cement

Compound	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	F's salt
Exponent n_i	2.65	3.10	2.41	3.81	-
Coefficient k_H	1.17	0.16	2.46	1.00	-
Molar weight, MW_i, g/mol	228.3	172.2	270.2	486.0	561.3

2.2 염화물의 흡착 등온 모델

콘크리트에 존재하는 염화물 이온은 공극수에 해리된 자유염화물량, 시멘트의 수화성분과 화학적으로 반응하여 고정된 염화물량, C-S-H 수화물 입자 표면에 물리적 흡착에 의한 고정 염화물량 등의 3 가지로

대별된다. 자유염화물량, $[Cl(aq)]_f$, 과 고정된 염화물량, $[Cl(s)]_b$,은 langmuir 혹은 Freundlich 식으로 간단히 표현할 수 있다. 고정된 염화물량은 화학적으로 고정된 염화물량과 물리적으로 고정된 염화물량 2 가지 종류로 다시 나누어 지며 이는 다음의 식으로 표현할 수 있다.

$$[Cl(s)]_{Tb} = [Cl(s)]_{Ch} + [Cl(s)]_{Ph} \tag{15}$$

여기서, $[Cl(s)]_{Ch}$: 화학적 고정 염화물량,$[Cl(s)]_{Ph}$: 물리적 고정 염화물량이다. 화학적 고정 염화물은 Friedel 염과, C-S-H 에 의한 흡착염화물량 등의 2 가지로 다시 구분되므로 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$[Cl(s)]_{Ch} = [Cl(s)]_{Ch}^{F's\ salt} + [Cl(s)]_{Ch}^{C-S-H} \tag{16}$$

여기서, $[Cl(s)]_{Ch}^{F's\ salt}$: Friedel 염 형태의 고정 염화물량, $[Cl(s)]_{Ch}^{C-S-H}$: C-S-H 에 의한 화학적 고정 염화물량이다.

먼저, 염화물은 C_3A 와 C_4AF 와 반응하여 Friedel 염($C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$)이 조성되며 높은 염화물량이 침투되었을 경우에 더 복잡한 형태의 Friedel 염($C_3A \cdot 3CaCl_2 \cdot 30H_2O$)이 생성될 수 있다. 따라서, Friedel 염의 전체 생성량은 C_3A 와 C_4AF 에 의존하되, 시간경과에 따라 이들 클링커 광물 조성물이 수화하므로 비수화량은 지속적으로 감소하게 되며 이는 궁극적으로 Friedel 염의 생성량에도 영향을 미친다. 이를 공학적 견지에서 고찰하면 해사의 사용과 같이 콘크리트의 건설초기에 염화물이 도입된다면 대부분의 C_3A 와 C_4AF 가 비수화된 상태이기 때문에 Friedel 염량도 커지지만, 건설후 해수와 같은 외기의 노출조건에 의하여 유입되는 경우에는 Friedel 염이 감소하는 것으로 해석할 수 있다. 이상의 조건을 화학양적 수식으로 표현하면 다음과 같다.

$$[F's\ salt]_{C_3A} = \frac{1}{2} C_F^{C_3A} [C_3A] \tag{17}$$

$$[F's\ salt]_{C_4AF} = \frac{1}{2} C_F^{C_4AF} [C_4AF] \tag{18}$$

$$[Cl(s)]_{Ch}^{F's\ salt} = [F's\ salt]_{C_3A} + [F's\ salt]_{C_4AF} \tag{19}$$

여기서, $C_F^{C_3A}$: Friedel 염의 생성에 대한 C_3A 의 기여상수, $C_F^{C_4AF}$: Friedel 염 생성에 대한 C_4AF 의 기여상수이다. 여기서 기여상수 $C_F^{C_3A}$ 와 $C_F^{C_4AF}$ 는 단위 염화물량이 침투하였을때 Friedel 염을 조성하는데 C_3A 와 C_4AF 의 각각의 기여도를 의미한다. 아래의 화학양적 수식에 의하면 1g 의 염화물량이 침투하였다면, C_3A 와 C_4AF 에 존재하는 Al_2O_3 가 Friedel 염을 조성하는데 충소비된다고 가정하면, 0.411 g 의 C_3A, 0.228 g 의 C_4AF 가 각각 소비되며 이는 기여상수로 고려되었다.

$$\underset{(270.02)}{3CaO \cdot Al_2O_3} + \underset{(110.98)}{CaCl_2} + \underset{(181.15)}{10H_2O} \rightarrow \underset{(561.34)}{3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot (CaCl_2) \cdot 10H_2O} \tag{20}$$

$$\underset{(485.97)}{4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3} + \underset{(110.98)}{CaCl_2} + \underset{(252.21)}{14H_2O} \rightarrow \underset{(561.34)}{3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot (CaCl_2) \cdot 10H_2O} + \underset{(74.08)}{Ca(OH)_2} + \underset{(213.74)}{Fe_2O_3 \cdot 3H_2O} \tag{21}$$

Fig. 1 Evolution of Friedel's salt by C_3A and C_4AF - numbers below reactions indicate stoi-chiometries

다음으로, C-S-H 겔은 화학적으로 염화물을 고정하는데 Ca/SiO_2 와 H_2O/SiO_2 의 비율에 의존된다. 화학적 흡착이 C-S-H 생성량에 의존된다면 해당되는 흡착량은 다음과 같다.

$$[Cl(s)]_{Ch}^{C-S-H} = [C-S-H] \tag{22}$$

끝으로, 콘크리트 내의 염화물량은 C-S-H의 나노 구조체 표면에 반데르발스힘의 일종인 분자간력(intermolecular force)에 의하여 물리적으로 고정되기도 한다. 이것은 물리적 흡착현상으로서 물체간 간격, 화학적 포텐셜 및 전하량에 의존한다. 반데르발스힘은 매우 미세할 뿐더러 불안정한 힘이기 때문에 이를 정량화시켜 콘크리트의 염화물 흡착량을 산출하는 것은 대단히 어렵다. 본 연구에서는 매체가 교착체인 경우 반데르발스 힘을 정량화할 수 있는 Eq. (24)의 Hamaker 이론을 토대로 C-S-H의 표면적에 대한 함수로

반데르 발스 힘에 의하여 고정된 염화물량을 추정하였다. 먼저, 염화물의 물리적 흡착량은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$[Cl(s)]_{Ph} = [Cl(s)]_{Ph}^{C\text{-}S\text{-}H} \tag{23}$$

즉, C-S-H 겔은 염화물이온의 화학적인 흡착은 물론 물리적 흡착을 동시에 촉발시킨다. 이 물리적 흡착량은 C-S-H 의 표면체 에서 전하량 및 이온 상호교환 작용에 의해서도 의존된다. 본 연구에서는 Fig. 2 와 같이 C-S-H 를 평균적으로 0.1 um 의 직경과 10 um 의 높이를 갖는 실린더 형태의 구조체로 이상화하였다. 이 이상화된 1 개의 C-S-H 나노 입자의 체적($v_{C\text{-}S\text{-}H}$)과 표면적($sa_{C\text{-}S\text{-}H}$)을 기초로, 전체 C-S-H 몰농도에 대한 콘크리트의 단위체적에 존재하는 전체 C-S-H 수화물량의 표면적($SA_{C\text{-}S\text{-}H}$)을 Eq. (25)와 같이 구할 수 있으며 C-S-H 나노 입자 표면으로부터 반데르발스 힘이 미치는 거리(T_{vdw})를 고려하여 전체 물리적 고정량은 Eq. (26)과 같이 표현할 수 있다.

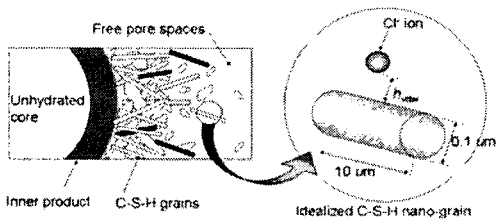

Fig. 2 Morphology of idealized C-S-H nano-grain at arbitrary age of hydration

$$F_{vdw}^{3} = -\frac{A_H}{6\pi(h_{vdw})^3} \tag{24}$$

여기서,

A_H : Hamaker 상수,
h_{vw}: C-S-H 입자와 염소 원자간의 거리 이다.

$$SA_{C\text{-}S\text{-}H} = \frac{[C-S-H]\cdot MW_{C\text{-}S\text{-}H}\cdot sa_{C\text{-}S\text{-}H}}{v_{C\text{-}S\text{-}H}\cdot \rho_{C\text{-}S\text{-}H}} \tag{25}$$

$$[Cl(s)]_{Ph}^{C\text{-}S\text{-}H} = SA_{C\text{-}S\text{-}H}\cdot T_{vdw}\cdot \rho_{Cl} \tag{26}$$

이상으로 제시된 염화물 흡착 모델링을 기초로 하여 완전 포화된 콘크리트의 고정염화물량 대비 자유염화물량의 고정화율을 추정하여 Tang 의 실험적 결과와 비교 분석한 것이 Fig. 3 이다. 이것은 본 연구가 콘크리트의 수화모델을 기초로 하였기 때문에 골재의 영향을 무시하고 시멘트 경화체에 대한 염화물량으로 환산한 것이다. 실험결과와 상당한 근사적 추이를 확인할 수 있으며 향후, 본 흡착 메카니즘 모델링 기법을 기초로 시간의 함수조건 및 균열로 인한 급속한 염화물의 침투조건에도 폭넓게 적용이 가능할 것으로 기대된다.

3. 결 론

본 연구에서는 염화물 흡착에 영향을 미치는 요인을 세부적으로 구분하여 반응공학적 기법 및 메카니즘에 기인한 모델기법을 정립하였다. 본 연구를 기초로 향후 나노단위의 시멘트 수화물부터 메소단위의 콘크리트 재료적 특성이 고려된 멀티스케일 측면에서 시멘트의 과학 및 콘크리트의 공학적 지식이 통합된 콘크리트의 내구성 설계 시스템의 개발에 이용될 수 있을 것으로 기대된다.

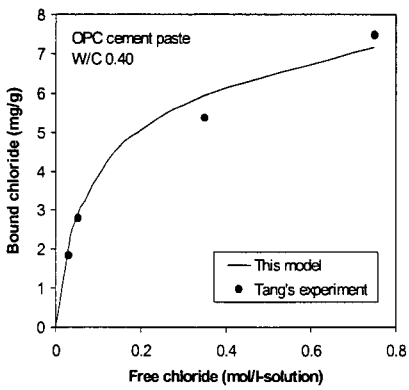

Fig. 3 Comparative results for chloride binding isotherm

참고문헌

1. "Structure and Performance of Cements," J. Bensted and P. Barnes (Eds.), Second Edition, Spon press, London and New York, 2002.

2. L. Tand, and L.-O. Nilsoon, "Chloride Binding Capacity and Binding isotherms of OPC Pastes and Mortars," *Cement and Concrete Research*, Vol.23, pp.247-253, 1993.