



## 중성화와 염해를 고려한 콘크리트의 복합열화 예측

이창수<sup>1)\*</sup> · 윤인석<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> 서울시립대학교 토목공학과

(2003년 9월 19일 원고접수, 2003년 11월 15일 심사완료)

### Prediction of Deterioration Process for Concrete Considering Combined Deterioration of Carbonation and Chlorides Ion

Chang-Soo Lee<sup>1)\*</sup> and In-Seok Yoon<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Dept. of Civil Engineering, The University of Seoul, Seoul, 130-743, Korea

(Received September 19, 2003, Accepted November 15, 2003)

#### ABSTRACT

The most common deteriorating processes of concrete structures are carbonation and chloride ion ingress. Many concrete structures have been suffered from chloride ions diffusion or carbonation induced reinforcement corrosion damage and many studies have been done on it. However, those studies were confined mostly to the single deterioration of carbonation or chloride attack only, although actual environment is rather of combined conditions. In case of many in-situ concrete structures, deterioration happened more for the case of combined attack than the single case of carbonation or chloride attack.

In this paper, chloride profiles of carbonated concrete is predicted by considering two layer composite model, which is based on Fick's 2nd law. From the experimental result on combined deterioration of chloride and carbonation, it was examined that high chloride concentration was built up to 3~5 mm over depth from carbonation depth. The analytical modeling of chloride diffusion was suggested to depict the relative influence of the carbonation depth. The diffusion coefficients of carbonation concrete and uncarbonated concrete with elapsed time were considered in this modeling.

**Keywords :** chloride ion, carbonation, combined deterioration, service life prediction, Fick's 2nd law

#### 1. 서 론

최근의 연구에 의하면 국내 환경에서 콘크리트 구조물의 내구성능 저하는 중성화와 염소이온에 의하여 발생되며 이는 전세계적으로 열화를 유발하는 주요한 요인으로 간주되고 있다<sup>1)</sup>. 그런데 중성화와 염소이온의 침투에 의한 콘크리트의 성능저하는 실제환경에서 복합적으로 작용하는 경우가 일반적임에도 불구하고 단일조건에서의 열화에 대한 연구로 편중되어 있으며 복합열화에 대한 연구는 매우 드문 상황이다. 즉, 해양환경 구조물에서는 주로 해수 비말대 및 비래염분으로 인한 대기대에서 중성화와 염소이온의 복합열화가 발생하며 도심지에서는 동절기에 살포되는 제빙화학제의 영향을 받는 상판부에서 주로 복합열화의 환경에 처하게 된다.<sup>2-3)</sup>

복합열화가 진행되면 중성화와 염소이온 상호간의 상승작용에 의하여 콘크리트 구조물이 심각하게 열화되는데 일례로 CEB<sup>4)</sup>는 비중성화된 콘크리트의 임계 염소이온농도를 시멘트 중량대비 0.4%이지만 중성화된 콘크리트는 0.2%로 미소한 염소이온 농도에서도 열화를 유발할 수 있는 것으로 보고된 바 있다.

이미 우리나라와 가까운 일본의 경우, 콘크리트 표준시방서에 실용적 차원에서 복합열화에 대한 내구성 지침을 설정하였으며 보수방안도 마련하고 있는 상태이다<sup>5-6)</sup>. 그러나 국내에서는 아직까지 복합열화에 대한 현상 규명 및 이에 대한 수명평가에 대한 연구가 이루어진 바가 없는 실정이다.

따라서 본 연구는 복합열화 현상을 모델화하기 위하여 실험에 의한 콘크리트의 열화속도에 관련된 물리적 특성을 매개 변수화하고 이를 확산법칙과 결합하는 반결정론적 방법에 의하여 합리적이고 실용적인 예측기법을 제시하고자 하였다.

\* Corresponding author

Tel : 02-2210-2955 Fax : 02-2214-2908

E-mail : yisconcrete@hotmail.com

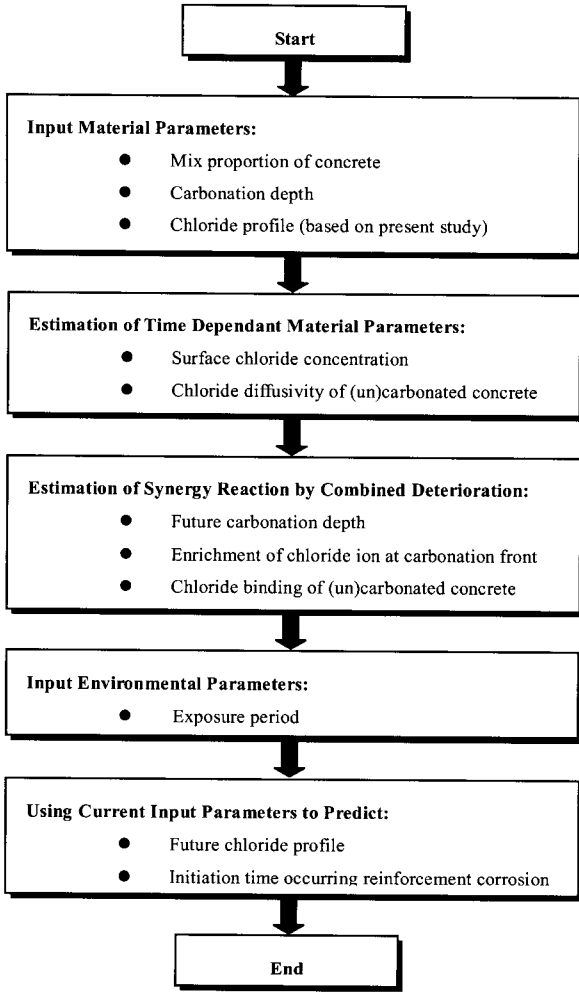
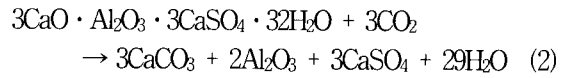
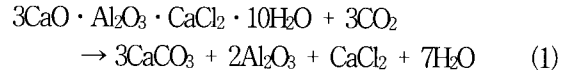


Fig. 1 Procedure of proposed prediction model on combined deterioration

## 2. 중성화와 염해의 복합열화에 대한 예측기법

### 2.1 복합열화의 발생기구<sup>7-10)</sup>

중성화는 염소이온의 침투에서 탈착 및 흡착에 대한 반복적 구동력이 된다. 즉, 복합열화의 환경에서 모노설페이트는 염소이온과 반응하여 시멘트 중량의 0.4%에 해당하는 프리텔염이 생성되고, 중성화가 진행되면 식 (1)과 같은 반응으로 염소이온이 농도확산에 의하여 내부로 이동하여 재차 프리텔염으로 고정되면서 염소의 농축현상이 발생된다. 또한, 해수 내의 황산염은 시멘트의 수화시 C<sub>3</sub>A와 반응하여 에트린자이트가 생성되지만 중성화가 진행되면 식 (2)와 같이 분해되어 황산이온(CaSO<sub>4</sub>)이 세공용액 내부에 용출된다. 용출된 황산이온은 농도확산에 의하여 다시 내부로 이동하여 비중성화된 콘크리트에서 재차 C<sub>3</sub>A와 반응하여 에트린자이트가 재생성되고 이러한 현상은 중성화의 진행과 더불어 염소의 탈착반응과 유사하게 지속적으로 반복된다.



한편, 염소이온이 중성화의 진행에 미치는 영향으로는 이미 침투한 염소이온이 콘크리트 내부의 세공용액의 pH를 상승시키고 용존전하량의 변화 및 콘크리트의 조직의 취약화로 중성화 속도를 빠르게 한다.

이와 같이 중성화와 염소이온의 복합열화는 콘크리트의 물리 및 화학적 변화조성을 크게 변화시켜서 진행되는 복잡한 현상이다.

### 2.2 콘크리트의 중성화 예측<sup>11)</sup>

콘크리트의 중성화는 2단계를 거쳐 진행되는 연속적인 화학현상으로 1단계에서 중성화된 콘크리트를 통하여 중성화 경계면(carbonation front)까지 CO<sub>2</sub>가 확산되며 2단계에서 CO<sub>2</sub> 가스와 콘크리트의 Ca(OH)<sub>2</sub>간의 화학작용이 발생한다. 그래서 본 연구는 1단계에서 Fick의 제 1 확산법칙을 적용하였으며, 2단계는 CO<sub>2</sub> 고정화를 고려하였다.

먼저, 정상흐름 상태에서 유체의 흐름상태를 묘사할 수 있는 Fick의 제 1법칙에서 CO<sub>2</sub>의 확산이 이루어지는 중성화 경계면을 중성화 깊이(X<sub>c</sub>)로, 외부 CO<sub>2</sub> 농도를 대기 중 CO<sub>2</sub> 농도로 가정하면 중성화에 대한 시간 모델은 식 (3)과 같으며 여기서 대기 중 CO<sub>2</sub> 농도는 이창수<sup>11)</sup>의 연구결과가 고려되었다.

$$X_c = \sqrt{\frac{2D_{CO_2}(t, RH)}{a} \cdot C_{CO_2} \cdot t \left(\frac{t_r}{t}\right)^{n_m}} \quad (3)$$

여기서, x<sub>c</sub> : 재령 t (s)에서의 중성화 깊이 (cm),

D<sub>CO<sub>2</sub></sub> : CO<sub>2</sub> 확산계수 (cm<sup>2</sup>/s),

C<sub>ex</sub> : 대기 중 CO<sub>2</sub> 농도 (g/cm<sup>3</sup>),

a : CO<sub>2</sub> 흡착량 (g/cm<sup>3</sup>),

n<sub>m</sub> : 미세기후 노출조건에 따른 시간계수,

t<sub>r</sub> : 기준시기 (1년)

다음으로 중성화의 화학적 반응성을 고려해 볼 때 단위 체적당 콘크리트를 완전 중성화시키는데 소모되는 CO<sub>2</sub>량에 대한 지배인자는 CaO와 CO<sub>2</sub>량이다. 그래서 CO<sub>2</sub> 흡착량은 수화도와 시멘트 내의 CaO량과의 관계에 의하여 대기 중 조건에서 다음 식에 의하여 구할 수 있다.

$$a = 0.75 \cdot C \cdot \text{CaO} \cdot \alpha_H \cdot \frac{M_{CO_2}}{M_{CaO}} \quad (\text{kg/m}^3) \quad (4)$$

여기서, C : 단위시멘트량 (kg/m<sup>3</sup>),

CaO : 시멘트내 CaO 량,  
 $\alpha_H$  : 시멘트의 수화도,  
M: 몰중량 (CO<sub>2</sub> : 44 g/M, CaO : 56 g/M)

이때 클링커의 광물화학적 조성에 따른 포틀랜드 시멘트 경화체의 시간 의존적인 발현특성에 의한 알칼리 생성 물량을 추정하기 위하여 수화도 이론을 적용하였다. Byfors<sup>12)</sup>가 제안한 수화도 모델은 다음 식과 같다.

$$\alpha_H = \exp\left(-\lambda_1 \ln\left(1 + \frac{t_{eq}}{t_1}\right)^{-k_1}\right) \quad (5)$$

여기서,  $\lambda_1, t_1, k_1$  : 시멘트의 화학성분에 따른 재료상수

위식에서 온도, W/C, 수분분포가 영향을 미치는 반응을  $\beta_T, \beta_{w/c}, \beta_w$  를 고려한 등가재령( $t_{eq}$ )은 다음과 같다.

$$t_{eq} = \int_0^t \beta_T \beta_{w/c} \beta_w dt \quad (6)$$

양생온도에 따른 반응을 계수  $\beta_T$  는 Arrhenius 타입의 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$\beta_T = \exp\left(\frac{E}{R}\left(\frac{1}{293} - \frac{1}{T+273}\right)\right) \quad (7)$$

여기서, E/R : 활성화온도 (K), 20 °C가 기준온도

물-시멘트비에 따른 반응률계수  $\beta_{w/c}$  는 다음 식과 같다.

$$\beta_{w/c} = \beta_{w/c}(W/C, \alpha_H) = \left(\frac{\alpha_{max} - \alpha_H}{\alpha_{max}}\right)^r \quad (8)$$

여기서, r : 재료상수,

$\alpha_{max}$  : 최종수화도 (Bentz, Garboczi<sup>13)</sup>)

콘크리트내의 수분분포가 수화속도에 미치는 반응을 계수  $\beta_w$  는 식 (9)와 같으며 이에 대해서는 차수원<sup>14)</sup>의 연구 결과를 이용하였다.

$$\beta_w = \frac{A_{wat}(\alpha_H)}{A_{tot}(\alpha_H)} \quad (9)$$

### 2.3 비균질한 2중 복합매체에 대한 확산 방정식<sup>15,16)</sup>

콘크리트 내에 침투하는 염소이온의 침투는 다음 식의 Fick의 제2법칙에 의하여 지배된다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (10)$$

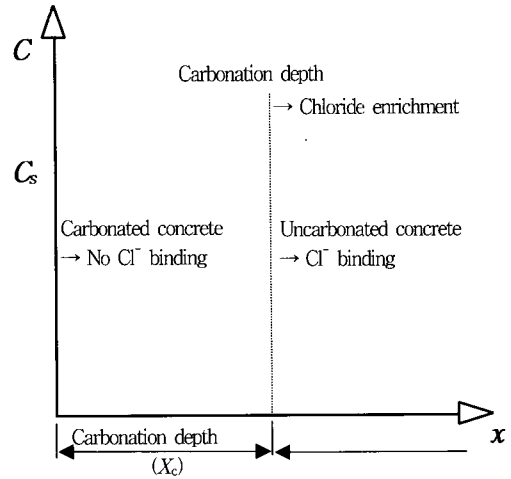


Fig. 2 Schematic diagram of two composite system to depict combined deterioration

여기서 식 (11)의 초기조건과 경계조건을 고려하면 콘크리트에 적용할 수 있는 염소이온 확산의 공학적 해는 식 (12)와 같으며 이는 일본토목학회의 콘크리트 표준시방서에서 실용적 차원의 내구성 설계방법이다.

$$\text{초기조건 : } C_{Cl}(x,0) = 0, \quad x > 0 \quad (11a)$$

$$\text{경계조건 : } C_{Cl}(0,t) = C_s, \quad t = 0 \quad (11b)$$

$$C_{Cl}(x,t) = C_s \left\{1 - \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{cl} \cdot t}}\right)\right\} \quad (12)$$

여기서,  $C_{Cl}(x,t)$  : 재령 t, 깊이 x에서의 염소이온량,

$C_s$  : 표면 염소이온량,

$D_{cl}$  : 염소이온 확산계수,

erf : Gaussian 오차함수.

중성화와 염소이온의 동시 복합적인 열화가 진행되는 상황을 실용적으로 해석하기 위해서는 Fig. 2와 같이 중성화 깊이를 경계로 (a) 중성화 콘크리트, (b) 비중성화 콘크리트로 구분하여 확산 법칙을 적용하여야 한다. 즉, Fick의 2법칙을 2중 복합 매체에 대하여 적용할 수 있도록 식 (13)과 같이 적절한 초기조건과 경계조건을 고려하면 중성화 영역과 비중성화 영역에 적용하기 위한 식 (14)를 유도할 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{초기조건 : } & C_{Cl,cb}(x,0) = 0, \quad 0 < x < X_c \\ & C_{Cl,ucb}(x,0) = 0, \quad x > X_c \end{aligned} \quad (13a)$$

$$\begin{aligned} \text{경계조건 : } & C_{Cl,cb}(X_c,t) = C_{Cl,ucb}(X_c,t), \quad t \geq 0 \\ & C_{Cl,cb}(0,t) = C_s \quad t \geq 0 \end{aligned} \quad (13b)$$

$$\begin{aligned} C_{Cl,cb}(x,t) = & C_s \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^n \left[ \text{erfc}\left(\frac{2nX_c + x}{2\sqrt{D_{cl,cb}t}}\right) \right. \\ & \left. - \alpha \cdot \text{erfc}\left(\frac{(2n+2)X_c - x}{2\sqrt{D_{cl,cb}t}}\right) \right] \end{aligned} \quad (14a)$$

$$C_{Cl,ucb}(x,t) = \frac{2kC_s}{k+1} \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^n \operatorname{erfc}\left(\frac{(2n+1)x + k(x-X_c)}{2\sqrt{D_{cl,cb}t}}\right) \quad (14b)$$

여기서,

- $C_{a,cb}$  : 중성화된 콘크리트의 염소이온량,
- $C_{a,ucb}$  : 비중성화된 콘크리트의 염소이온량,
- $D_{a,cb}$  : 중성화된 콘크리트의 염소이온 확산계수,
- $D_{a,ucb}$  : 비중성화된 콘크리트의 염소이온 확산계수,
- $X_c$  : 중성화 깊이,  $\operatorname{erfc}$  : Gaussian 오차여함수,
- $k$  :  $\sqrt{D_{cl,cb}/D_{Cl,ucb}}$ ,  $\alpha$  :  $(1-k)/(1+k)$

다음으로 시간의존적인 표면 염소이온량 및 염소이온 확산계수와 갈슘 실리케이트 수화물의 분해소실로 미중성화 영역에서 세공용액 중에 염소이온의 농축정도( $R_{eri}$ )를 고려하면 최종적으로 다음 식과 같다.

$$C_{Cl,cb}(x,t) = C_s(t) \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^n \left[ \operatorname{erfc}\left(\frac{2nX_c + x}{2\sqrt{D_{Cl,cb}(t)t}}\right) - \alpha \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{(2n+2)X_c - x}{2\sqrt{D_{a,cb}(t)t}}\right) \right] \quad (15a)$$

$$C_{Cl,ucb}(x,t) = \frac{2kC_s(t)R_{eri}}{k+1} \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^n \operatorname{erfc}\left(\frac{(2n+1)x + k(x-X_c)}{2\sqrt{D_{cl,cb}(t)t}}\right) \quad (15b)$$

### 3. 실험 연구

#### 3.1 콘크리트 시험체의 배합

1종 보통포틀랜드 시멘트와 비중 2.59, F.M 2.78인 천연 강사, 굵은골재 최대치수 25mm, 비중 2.64, F.M 7.58의 물성을 갖는 쇠석이 사용되었다.

Table 1과 같이 물-시멘트비가 0.45, 0.50, 0.55인 3단계로 배합 변수화 하였으며 목표슬럼프는 15cm, 공기량은  $4.5 \pm 1.5\%$  이다. 완성된 콘크리트 시험체는  $10 \times 10 \times 20$  cm 크기로서 28일 표준 양생한 후, 콘크리트 시험체의 단일면을 제외한 전 단면을 수지성 재료로 실링하였다.

#### 3.2 실험방법

콘크리트 중의 중성화와 염소이온의 복합작용을 묘사하기 위하여 중성화와 염소이온 수용액의 침지를 반복하였다. 먼저, 중성화의 촉진조건은 3%, 5%, 10%의  $CO_2$  농도, 상대습도 65%, 온도 20°C의 조건에서 진행되었으며 중성화 깊이는 콘크리트 시험체의 파단면에 1% 페놀프탈레인-알콜 용액을 1분 간격씩 2회 살포하고 버니어캘리퍼스를 이용하여 0.1mm 감도까지 정밀 측정되었다.

염소이온 침투실험은 0.5M NaCl 수용액을 17~20°C의 온도를 유지하면서 비정상적인 침투환경을 조성하였다. 이때 중성화와 염소수용액과의 촉진 사이클은 중성화와

Table 1 Mix proportions of concrete

Specimen	Unit weight (kg/m <sup>3</sup> )				
	W/C	Cement	Water	Sand	Gravel
OPC-45	0.45	411	185	706	1001
OPC-50	0.50	370	185	720	1021
OPC-55	0.55	336	185	732	1038

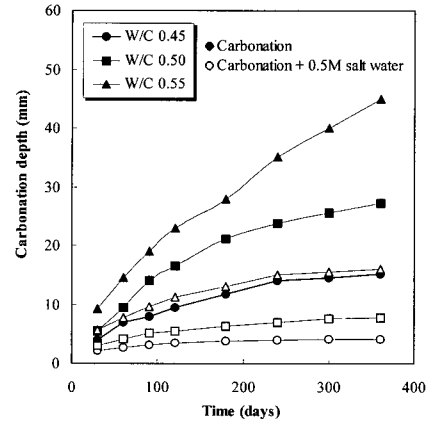


Fig. 3 Carbonation depth of concrete under the condition of combined deterioration

염소이온의 영향조건을 일대일 수준으로 하여 1주일 간격으로  $CO_2$  농도 5%의 중성화 촉진과 염소이온 수용액 침지를 반복하였다.

콘크리트의 시료채취방법은 염소이온 확산 실험을 행하기 전에 0.5mm 감도를 갖는 그라인더형 드릴을 이용하여 분말을 채취하고 확산 침지실험을 행한 후의 일정 간격마다 깊이에 따른 분말을 채취하여 이미 시료에 내재된 염소이온량을 감(減)하므로써 순수하게 확산된 염소이온량을 얻어서 콘크리트 중량대비로 나타내었다. 이때 염소이온 측정방법은 ASTM C1152-97 및 JCI-SC4에 의하여 전염소이온량 및 자유 염소이온량을 추출하였으며 Fick의 제2 법칙에 의하여 염소이온 확산계수를 산출하였다.

### 4. 실험결과 및 분석

#### 4.1 콘크리트의 중성화

중성화 촉진과 염소수용액 침지를 반복적으로 수행하면서 콘크리트의 중성화 깊이를 측정된 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 물-시멘트비가 높은 콘크리트에서 중성화깊이가 크게 나타났으며 이는 장기재령에서 더욱 뚜렷하였다.

#### 4.2 중성화 진행시 염소이온의 프로파일

Fig. 4는 중성화와 염소이온이 복합작용시의 콘크리트 내에 침투한 염소이온 프로파일의 실험결과이다. 콘크리트 내의 염소이온 프로파일은 Fickian 거동을 보이지 않

는데 즉, 복합열화 진행시에 고전적인 Fick의 제2법칙에 지배되지 않는 것을 알 수 있다. 이는 수분의 건조 반복 효과 및 복합열화 진행시 염소이온의 흡착 및 탈착의 화학적 현상 때문에 기인된 것으로 생각되며 특히, 물-시멘트비가 높은 콘크리트에서 중성화가 빠르게 진행되는 이유로 염소이온의 농축이 빠르게 진행됨을 알 수 있다.

## 5. 복합열화 진행시 염소이온 프로파일의 예측

### 5.1 콘크리트의 중성화 진행 예측

#### 5.1.1 CO<sub>2</sub> 고정화율

물질의 이동은 농도와는 무관하지만 콘크리트의 경우에는 물질의 고정화현상으로 인하여 이동율이 상이할 수 있다. 본 연구는 자유롭게 유동할 수 있는 CO<sub>2</sub> 농도( $C_{CO_2}$ )와 중성화의 화학적 반응에 의하여 소비된 CO<sub>2</sub> 농도( $a$ )와의 관계를 단순 고정화 모델인 선형 흡착 등온식으로 표현하였다. 흡착된 CO<sub>2</sub>량에 대응한 CO<sub>2</sub> 농도별 확산계수가 일정하다는 조건에서 CO<sub>2</sub> 고정화율을 얻었고 식 (16)과 같은 결정계수 0.9847수준의 CO<sub>2</sub> 선형흡착 등온식을 얻었다. 여기서, 대기 중 CO<sub>2</sub> 농도가 0.035%라는 가정 하에 B(intercept)가 결정되었다.

$$\frac{a}{\alpha_H} = 1253.1C_{CO_2} + B, \quad C_{CO_2} > 0 \quad (16)$$

#### 5.1.2 CO<sub>2</sub> 확산계수

CO<sub>2</sub> 확산계수는 일반적인 실험 혹은 해석적 방법론으로 접근하여 얻을 수 없으므로 본 실험결과를 기초로 촉진시간 및 환경적 촉진조건과 중성화 깊이로 판단한 확산 진행 결과를 역산하여 CO<sub>2</sub> 확산계수를 산출하였다.

한편, 엄밀한 의미에서 중성화 진행속도는  $\sqrt{t}$ 에 일치하지 않는데 이는 콘크리트의 수화 반응진행, 중성화로 인한 세공량 감소 등이 주요원인이다. 본 연구는 Fick의 제1법칙을 콘크리트에 적용시 매체를 통한 물질의 확산계수가 시간에 일정하다는 조건을 수정하여 시간 의존적인 CO<sub>2</sub> 확산계수( $D_{CO_2}$ )로 반영되었다. 즉, 시간경과에 따른 콘크리트의 수화로 인한 미세구조의 향상, 표면으로부터 깊이별로 상이한 수화조건 등에 의한 콘크리트 경화체의 물리적 경시 변화특성을 CO<sub>2</sub> 확산계수의 감소율을 통하여 고려하였다. 시간에 따른 CO<sub>2</sub> 확산계수의 감소추세는 식 (17)과 같이 나타내었으며 시간에 따른 CO<sub>2</sub> 확산계수의 경시 변화율 및 미세기후 조건에 따른 시간계수를 Table 2에 정리하였다.

$$D_{CO_2}(t) = D_1 \cdot t^{-n_d} \quad (17)$$

여기서,

$D_1$  : 1년경과 후 CO<sub>2</sub> 확산계수( $\times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ )

$n_d$  : 확산계수 감소를 반영한 시간계수

Table 2 Main parameters of carbonation for concrete with W/C ratio

W/C ratio	$D_1$	$n_d$	$n_m$	$B$
0.45	0.6496	0.2180	0.2773	137.5
0.50	1.2358	0.2348	0.2650	135.4
0.55	2.2248	0.2395	0.2503	134.4

### 5.2 염소이온 프로파일의 예측

#### 5.2.1 표면 염소이온량

기준에 제안된 표면 염소이온량의 시간함수식을 정리한 Table 3을 보면 식 (18)과 식 (19)는 교면에서 살포, 농축,

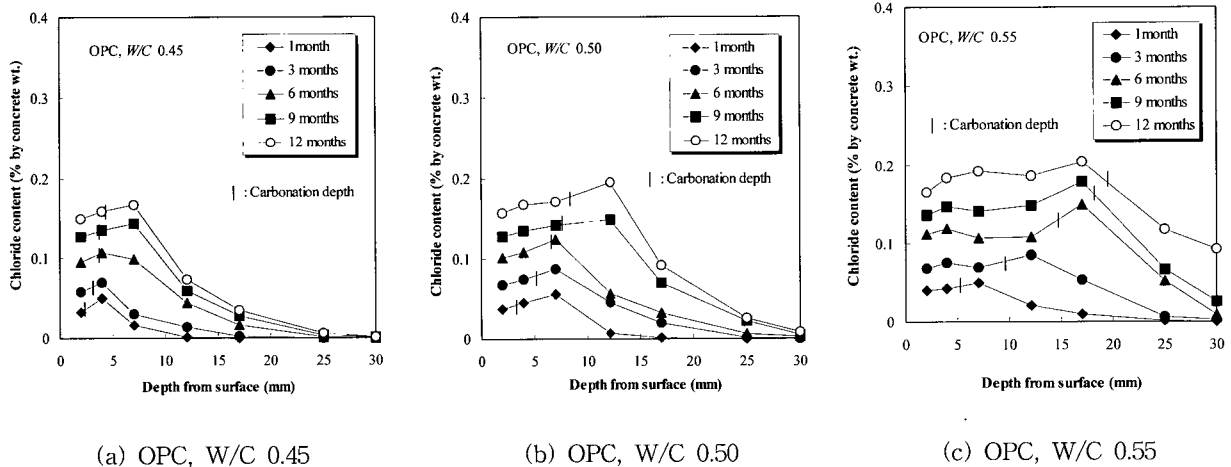


Fig. 4 Total chloride profiles in concrete under combined deterioration

**Table 3** Time dependent surface chloride content( $C_s$ )

Researcher	Equation	Notation
<i>Uji et al</i> <sup>17)</sup>	$C_s(t) = S\sqrt{t}$ (18)	S : constant
<i>Weyer et al</i> <sup>18)</sup>		
CEB <sup>19)</sup>	$C_s(t) = at^b$ (19)	a, b : constant
<i>Takeda et al</i> <sup>20)</sup>	$C_s(t) = C_0^*(1 - e^{-kt})$ (20)	$C_0^*$ : final chloride content
<i>Kassir et al</i> <sup>21)</sup>		
<i>Arora et al</i> <sup>22)</sup>		
<i>Wee et al</i> <sup>23)</sup>	$C_s(t) = a \exp(-\frac{b}{t})$ (21)	a, b : constant

**Table 4** Constant for surface chloride build up

W/C ratio	0.45	0.50	0.55
$\beta$	0.2592	0.2733	0.2916

**Table 5** Time dependent chloride diffusion coefficient

Researcher	Equation	Notation
<i>Maage et al</i> <sup>25)</sup> <i>Takeda</i> <sup>20)</sup>	$D_d(t) = D_r(\frac{t}{t_r})^{-m}$ (22)	$t_r$ : ref. age (1year)
		$D_r$ : $D_{cl}$ at $t_r$
		$m$ : age factor
		( <i>Mangat et al.</i> <sup>26)</sup> : $m = 0.6 - 2.5W/C$
<i>Barnforth</i> <sup>27)</sup>	$\log D_d(t) = -a\sqrt{t} + b$ (23)	a,b : constant
<i>Takewaka</i> <sup>28)</sup>	$D_d(t) = D_{w/c} D_1 t^{-m}$ (24)	$D_{w/c}$ : chloride diffusivity with W/C ratio
<i>Kanaya</i> <sup>29)</sup>	$D_d(t) = ae^{-bt} + c$ (25)	a,b,c : constant

**Table 6** Parameters of chloride diffusion for concrete

W/C ratio	Carbonated concrete		Uncarbonated concrete	
	$D_{Cl}$	$m$	$D_{Cl}$	$m$
0.45	11.689	0.2997	2.387	0.2874
0.50	15.191	0.4910	4.114	0.3425
0.55	30.268	0.5650	6.564	0.3436

손실이 반복되어 시간경과에 따라 지속적인 용병제의 고농축현상을 효과적으로 묘사할 수 있을 것으로 생각된다. 그러나 해수에 직접적으로 접하는 경우, 표면 염소이온량은 재령초기에는 빠르게 상승하나 시간이 경과하면 일정한 추이를 보이기 때문에 염소이온의 장기 침투해석시 큰 영향을 미치지 않는다. 이는 콘크리트의 염소이온량이 시간에 따라 무한대로 증가하는 것이 아니라 초기에는 빠르게 해수에 의한 농도상승이 발생하지만 일정시간이 경과하면 해수와 화학적인 농도 평형상태에 도달하기 때문인 것으로 생각된다. 그래서 본 연구에서는 식 (20)에 의하여 표면 염소이온량을 예측하였다.

Table 4는 콘크리트 표면의 해수의 농축현상인 식 (20)의 농축속도의 예측결과이다. 여기서 최종 염소이온량은 일본 청수항 방파제에서 장기 폭로실험을 행하여 얻은 竹田宣典<sup>20)</sup>의 연구인 간만대에서 조건인 0.7% (콘크리트 중량 대비)를 적용하였다.

### 5.2.2 염소이온 확산계수

염소이온 확산계수는 시간의 경과에 따른 수화의 증진으로 인하여 약 5년까지 뚜렷하게 감소된다<sup>24)</sup>. 그래서 염소이온 확산계수의 시간경과에 따른 물리적 경시변화 특성을 Table 5와 같이 표현하고자 하는 연구들이 있었다.

이중 가장 보편적인 형태는 식 (22)로서 이를 중성화된 콘크리트와 비중성화된 콘크리트로 구분하여 식 (12)에 의하여 각각의 염소이온 확산계수의 경시변화율을 구하였다. 그런데 콘크리트의 염소이온 확산계수는 깊이에 따라 유동적이며 특히 복합열화의 경우, 중성화 깊이의 경계 영역에서 염소이온 확산계수는 시간경과에 따른 불확실성을 갖는다. 따라서 중성화 깊이 이전 영역의 염소이온 확산계수를 중성화된 콘크리트의 확산계수로, 그리고 일본토목학회에서 제시된 복합열화지침을 참고로 염소이온 농축에 대하여 안전한 영역인 중성화 깊이로부터 25mm 심도에서의 얻은 염소이온 확산계수를 비중성화된 콘크리트의 확산계수로 각각 간주하였다.

이상의 염소이온 확산계수의 경시변화 특성에 대한 시간계수를 산출한 결과가 Table 6으로서 물-시멘트비에 따라 뚜렷한 추이를 보였다. 염소이온 확산계수의 경시변화율은 중성화된 콘크리트가 비중성화된 콘크리트보다 시간계수가 높게 나타났는데 이는 중성화로 인한 콘크리트의 공극충전효과로 염소이온의 확산성이 감소된 것이 원인으로 사료된다. 반면, 중성화된 콘크리트가 비중성화된 콘크리트보다 염소이온 확산계수가 큰 이유는 염소이온 농축현상에 따른 겉보기 확산계수가 상승한 것에 기인된 것으로 생각된다.

### 5.2.3 염소이온의 고정화

Fig. 5는 전 염소이온량과 자유 염소이온량의 프로파일을 보인 것이다. 중성화된 콘크리트 영역에서 자유 염소이온량이 전 염소이온량을 지배하고 있으나 비 중성화된 콘크리트 영역에서는 양자가 차이를 보여 고정화능력을 갖고 있음을 알 수 있다. 본 연구에서는 중성화된 콘크리트에서는 염소이온의 고정화가 이루어지지 않으며 중성화 깊이로부터 25mm의 내부심도 깊이까지 수용성 염소이온량( $G$ )과 고정 염소이온량( $G_b$ )과의 관계에 기초로 다음의 Langmuir 흡착등온식을 적용하였다.

$$C_b = \frac{2.67C_f}{1 + 12.32C_f} \quad (26)$$

### 5.2.4 중성화로 인한 염소이온의 농축

전술한 바와 같이 콘크리트의 중성화로 인하여 pH가 감소되면 시멘트 내부에 고정된 염소이온은 세공용액 중에 해리되어 염소이온의 농도 상승, 농축과 확산의 반복작용 등이 발생한다. 따라서 콘크리트의 공극수의 pH가 결정적인 변수가 되는데 공극수가 pH 7.5이면 세공용액중의 수산화물은 무시할 만 하며 pH 11.5 이상이면 수산화물이 100%인 것으로 제안된 바 있다<sup>30)</sup>. 본 연구에서는 복합열화 진행에 따른 깊이별 염소이온의 농축현상을 포착하여 Fig. 6에 나타내었다. 중성화 깊이에서 3~5mm의 미중성화 영역에서 염소이온의 농축현상이 나타났는데 페놀프탈레인 알콜 용액이 철근부식을 시작하는 pH가 9.5이며 중성화 깊이에서 6~8mm 선행깊이<sup>31)</sup>의 pH는 철근의 부식을 유발하는 11 정도의 수준인 것을 고려해보면 중성화로 인한 pH 저하의 시작을 보이는 깊이와 비교적 근접한 부위에서 농축현상이 가장 심하게 발생하는 것으로 생각된다. 염소이온의 농축현상은 앞서 제시된 식 (15)의 순수확산 방정식으로 얻어낼 수 없으며 실험결과 및 순수확산 방정식에 대한 농축비를 구하여 Fig. 7에 나타내었다.

이를 다시 일본토목학회에서 제안된 염소이온의 농축현상으로부터 안전한 영역인 중성화 깊이로부터 25mm 깊이까지 염소이온의 농축현상이 발생하는 것으로 가정하고 5mm의 미중성화 영역을 구분하고 각 영역에 대한 회귀분석을 얻은 것이 식 (27)이다.

$$R_{eri} = 0.0482(x - X_c) + 1.3331, \quad x \leq X_c + 5 \text{ mm} \quad (27a)$$

$$R_{eri} = 2.0549(x - X_c)^{-0.226}, \quad X_c + 5 < x \leq X_c + 25 \text{ mm} \quad (27b)$$

즉, 중성화 깊이로부터 3~5mm의 내부까지 표면 염소이온량보다 더욱 높은 농도를 보인 것으로 볼 때 내부에서 표면으로 역확산이 발생하는 반면, 미중성화 영역에서는 다시 농축된 염소이온의 영향을 받을 것으로 생각된다. 이는 중성화가 진행됨에 따른 연속적인 현상으로서 농도 확산이 없어질 때까지 지속적인 반응이 계속될 것으로 사료된다.

### 5.2.5 복합열화의 예측결과

시간경과에 따른 표면 염소이온량의 변화량, 중성화된

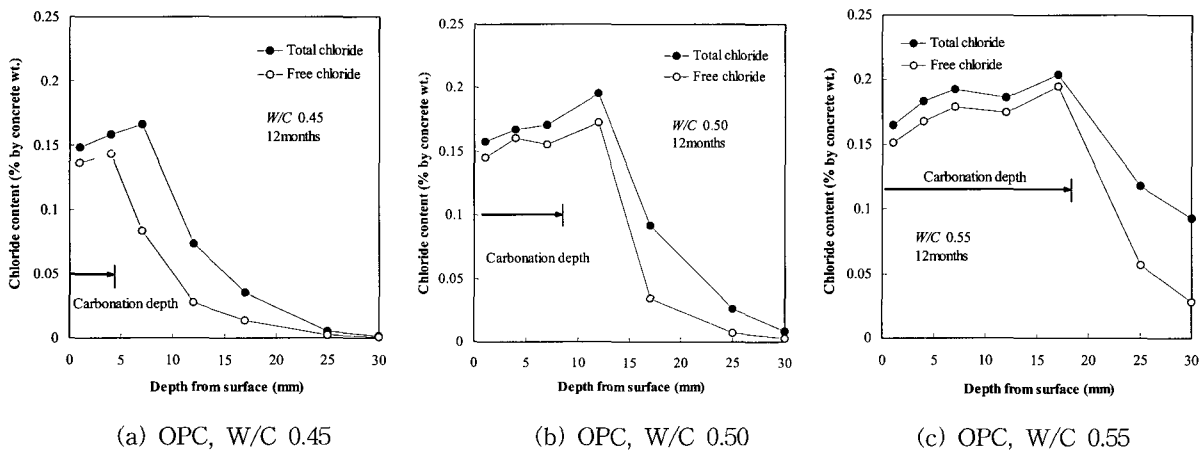


Fig. 5 Total chloride and free chloride profile with W/C ratio

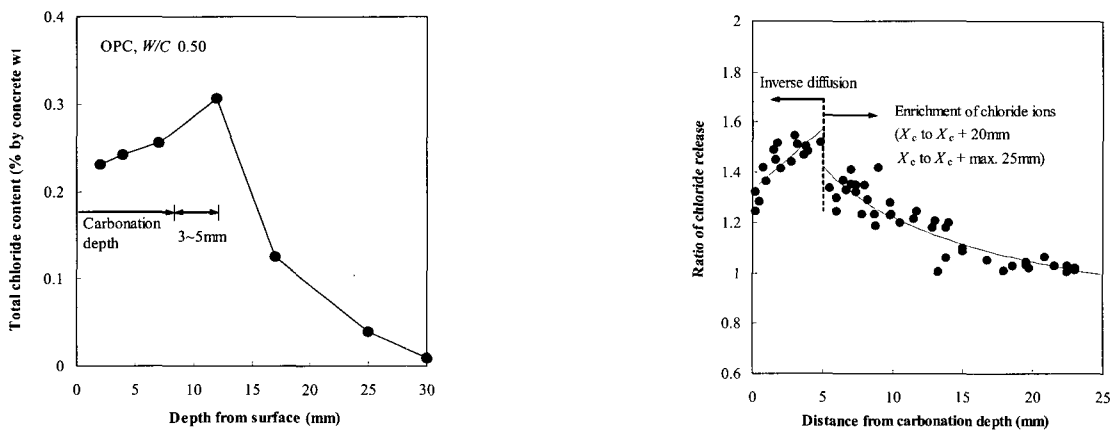


Fig. 6 Enrichment of chloride ions due to carbonation

Fig. 7 Enrichment of chloride ions with depth

콘크리트 및 비중성화된 콘크리트의 염소이온 확산계수의 경시변화율, 중성화로 인한 염소이온의 농축정도 등을 변수로 하여 2중 복합 매체의 확산방정식으로 염소이온 프로파일 및 내구성 확보를 위한 피복두께를 결정하였다.

Fig. 8은 염소이온의 프로파일 예측 결과를 보인 것이다. 습윤시 콘크리트의 공극의 폐쇄되어 CO<sub>2</sub> 확산의 감소가 초래되고 결국 중성화의 진행이 낮은 속도로 발생되기 때문에 염소이온의 농축도 표면에 근접한 것으로 예측되었다. 또한, 비중성화된 콘크리트에서의 염소이온 프로파일은 물-시멘트비에 따라 뚜렷한 차이를 보이고 있는데, 물-시멘트비가 높은 콘크리트에서 깊이에 따른 염소이온 확산이 빠르게 진행되었다.

Fig. 9는 ACI Committee 222를 참고로 하여 입계 염소이온량을 수용성 염소이온량 0.15%(시멘트 중량비)로 간주하였을 때 경년에 따른 요구피복두께를 결정한 결과로서 재령 10년까지 시멘트의 수화가 낮은 이유로 CO<sub>2</sub> 및 염소이온의 확산이 빠르게 진행되어 요구피복두께가 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 또한, 중성화와 염소이온의 시간주기비율이 일대일로 지속적인 반복조건을 갖는 노출 환경에서 피복두께 10cm 이하 조건에서 목표 내구수명 100년을 갖기 위해서는 물-시멘트비 0.45 이하에서만 가능한 것으로 나타났다.

### 5.2.6 기존 연구와 비교검토

염소이온 확산계수는 콘크리트의 품질, 위치, 노출조건 등에 의존되므로 정확하게 평가하기 어렵다. 본 연구는 *Henriksen*<sup>32)</sup>, *Hobbs*<sup>33)</sup>, *Lin*<sup>34)</sup>, *Papadakis*<sup>35)</sup>, *Luciano*<sup>36)</sup>, *日本土木學會*<sup>37)</sup> 등에 의하여 제안된 물-시멘트비에 따른 염소이온 확산계수와 본 연구에서 얻은 염소이온 확산계수를 비교하여 Fig. 10에 나타내었다. 본 연구에서 구한 염소이온 확산계수는 염소이온의 농축현상에서 안전한 중성화 깊이로부터 20mm 이상의 내부 깊이인 비중성화된 콘크리트 영역에서 구한 것이다. 본 그림에서 알 수 있듯이 기존의 염소이온 확산계수와 본 연구의 결과와는 다소 차이를 보이고 있는데 이는 복합열화 조건이외에도 건설반복조건 및 콘크리트 표면에 존재하는 미세균열, 실구조물과 실내 실험조건과의 양생차이 등에 기인된 것으로 생각된다. 다음은 국내에서 조사된 서해안에 위치한 2개 구조물에 대한 현장조사 결과와 본 해석결과를 비교하였다. 노출환경은 중성화와 염소이온의 반복이 일대일의 시간비율조건을 갖는 동일한 상황으로서 세부적인 구조물의 특성은 Table 7과 같다.

Fig. 11에서 재령 27년인 상서교의 염소이온 프로파일 이 본 예측결과와 매우 근사한 것을 알 수 있으나 Fig. 12의 주포교의 경우에는 콘크리트 표면으로부터 내부 60mm 깊이까지는 다소 차이를 보여 좀더 세부적인 영향인 자들에 연구가 필요한 것으로 생각된다.

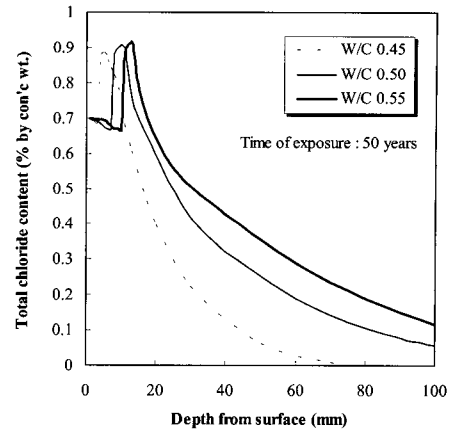


Fig. 8 Chloride profile in concrete with W/C ratio

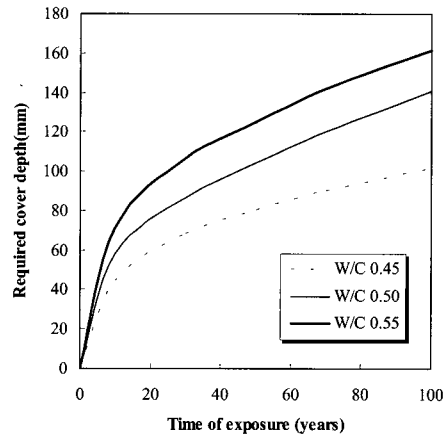


Fig. 9 Required cover depth considering combined deterioration

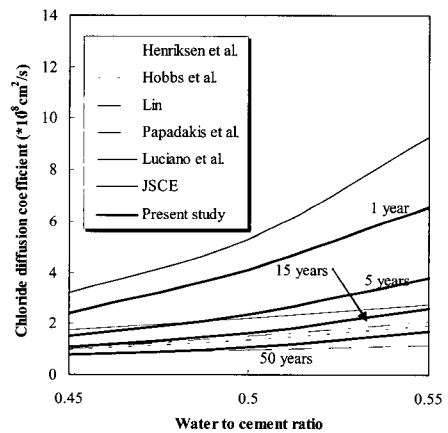


Fig. 10 Comparison of chloride diffusivity in this study and other previous studies

Table 7 Structural properties<sup>38)</sup>

Bridge	Site	Elapsed time	Exposure condition
Sangseo	Seohae	27 years	Tidal zone
Jupo	Seohae	25 years	Tidal zone



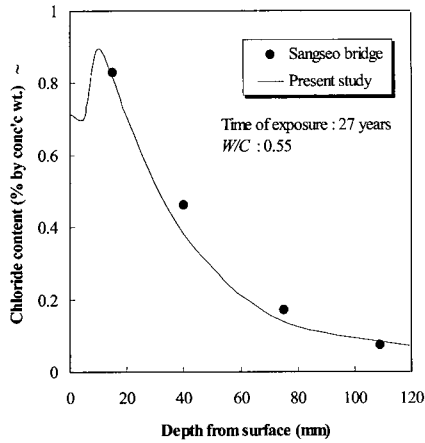


Fig. 11 Comparison of in-situ investigation of Sangseo bridge and present study

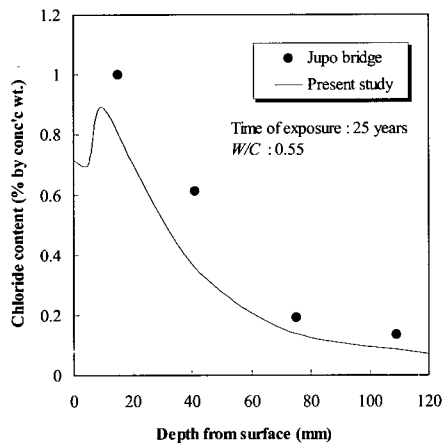


Fig. 12 Comparison of in-situ investigation of Jupo bridge and this study

이상의 2중 복합 매체를 갖는 확산이론에 의한 염소이온의 침투해석은 실무구조물과 근사한 결과를 보여 실용적으로 유효할 것으로 생각된다. 본 연구를 기초로 향후 중성화와 염소이온의 복합작용은 콘크리트의 물리화학적 특성에 기인한 정량적인 연구가 필요하며 특히, 염소이온과 중성화의 교호작용에 의한 흡착 및 탈착반응은 시멘트 수화모델, 프리텔염의 생성, 소멸 및 재흡착 등을 화학반응 측면에서 정량화하여 수명예측기법에 반영되어야 할 것이다.

## 6. 결 론

복합열화에 대한 예측기법을 확립하고자 하는 것이 본 연구의 목적으로서 실험과 이론에 의한 결정론적 예측기법에 의한 본 연구의 결론은 다음과 같다.

- 1) 염소이온 확산계수의 경시변화율을 관찰한 결과, 중성화된 콘크리트가 비중성화된 콘크리트보다 뚜렷한 감

소추세를 보였다. 그러나 이는 염소이온 농축현상에 따른 겉보기 확산계수의 상승인 것으로 생각된다.

- 2) 염소이온 농축현상은 중성화 깊이에서 3~5mm 깊이에서 뚜렷하였으며 이는 표면 염소이온량보다 더욱 높은 농도를 보였다. 따라서 표면으로 역확산이 발생하며 미중성화 영역에서는 농축된 염소이온의 영향을 받을 것으로 생각된다.
- 3) 중성화와 염소이온의 시간비율이 일대일로 반복되는 환경에서 습윤시 콘크리트 공극의 차단으로 CO<sub>2</sub> 확산의 감소가 초래되어 콘크리트의 중성화가 매우 늦게 진행되는 것으로 예측되었으며 염소이온의 농축도 표면부위에서 발생하는 것으로 예측되었다.
- 4) 복합작용에 의한 염소이온의 프로파일을 예측한 결과 물-시멘트비가 높은 콘크리트에서 염소이온의 확산이 빠르게 진행되었다. 또한, 피복두께 100mm 이하의 조건에서 목표내구수명 100년을 만족시키기 위해서는 물-시멘트비를 45% 이하로 결정하는 것이 적절할 것으로 생각된다.

## 참고문헌

1. 이창수, 설진성, 윤인석, "서울시내 140개 철근콘크리트 교량의 내구성 현황 분석", 한국구조물진단학회지, 4권, 3호, 2000, pp.161~168.
2. 이창수, 설진성, 윤인석, 이규동, "해양성 환경에 위치한 RC 구조물의 현장조사에 의한 내구수명예측 시도", 한국콘크리트학회, 가을학술발표회 논문집, 12권, 2호, 2000.
3. 이창수, 윤인석, 박종혁, "제빙화학제 살포로 인한 콘크리트 교량 바닥판의 철근부식 시작시기의 예측", 콘크리트학회 논문집, 15권, 4호, 2003, pp.606~614.
4. CEB, "Durable Concrete Structures: Design Guide," 2nd Edition, Thomas Telford, London, 1992.
5. "複合劣化コンクリート構造物の評價と維持管理計劃研究委員會 報告書", 社團法人 日本コンクリート工學協會, 2001.
6. "大井埠頭棧橋劣化調査・補修マニュアル(案)", 財團法人 東京港埠頭公社, 1997.
7. 小林一輔 等, "鹽化物を含んだコンクリートの炭酸化による鹽素の濃縮現象 (II)", 生産研究, 第41卷, 第4号, 1989, pp.234~236.
8. 小林一輔 等, "コンクリートの炭酸化による硫酸化の移動と濃縮現象 (I)", 生産研究, 第41卷, 第12号, 1989, pp.940~943.
9. 岸谷孝一 等, "鹽化物を含むコンクリート中における鐵筋腐食と中性化の關係," 콘크리트工學論文集, 第2卷, 第1号, 1991, pp.77~84.

10. 小林一輔 등, “炭酸化によって引き起こされるコンクリート中の鹽化物, 硫酸化合物及びアルカリ化合物の移動と濃縮”, 콘크리트工學論文集, 第2卷, 第1号, 1990, pp.69~82.
11. 이창수, 윤인석, “대기환경변화를 고려한 콘크리트 구조물의 중성화 예측”, 콘크리트학회논문집, 15권, 4호, 2003, pp.578~588.
12. Byfors J., “Plain Concrete at Early Ages,” Swedish Cement and Concrete Research Institute, 1980.
13. Bentz D.P. and Garboczi E.J., “Modeling Leaching of Calcium Hydroxides from Cement Paste: Effects on Pore Space Percolation and Diffusivity,” *Materials and Structures*, Vol.25, 1992, pp.523~533.
14. Cha S.W., “Modeling of Hydration Process and Analysis of Thermal and Hygral Stresses in Hardening Concrete,” Ph.D Thesis, Seoul National University, Seoul, Korea, 1999.
15. Andrade C., Diez J.M., and Alonso C., “Mathematical Modeling of a Concrete Surface Skin Effect on Diffusion in Chloride Contaminated Media,” *Advanced Cement Based Materials*, Vol.6, 1997, pp.39~44.
16. 윤인석, “중성화와 염소이온의 복합열화를 고려한 콘크리트구조물의 내구수명예측”, 공학박사학위논문, 서울시립대학교, 2003.
17. Uji K, Matsudaka Y., and Maruya T., “Formulation for Surface Chloride Content of Concrete Due to Permeation of Chloride,” *Corrosion of Reinforcement in Concrete*, Page C.L., Treadaway K.W.J.V Page, and Bamforth P.B(ds.), Elsevier Appld Science, New York, 1990, pp.258~267.
18. Weyers R.E., Michael G. Fitch, Erin P. Larsen, Imad L. Al-Qadi, W.P. Chamberlin, and Paul C. Hoffman, “Concrete Bridge Protection and Rehabilitation: Chemical and Physical Techniques, Service Life Estimates,” SHRP-S-668, Strategic Highway Research Program, Washington, 1994, pp.155~164.
19. CEB Belletin d'Information No.243, Strategies for Testing and Assessment of Concrete Structures, CEB-FIP, May, 1998, pp.142~149.
20. 竹田宣典, 十河戊幸, 迫田恵三, 出光陸, “種々の海洋環境條件におけるコンクリートの鹽分浸透と鐵筋腐食に関する實驗的研究”, 土木學會論文集, 日本土木學會, No.599, Vol.40, 1998, pp.91~104.
21. Kassir M.K., Ghosn M., “Chloride-induced Corrosion of Reinforced Concrete Bridge Decks,” *Cement and Concrete Research*, Vol.32 2002, pp.139~143.
22. Arora P., Popov B.N., Haran B., M. Ramasubramanian, S. Popova, and R.E. White, “Corrosion Initiation Time of Steel Reinforcement in a Chloride Environment A One Dimensional Solution,” *Corrosion Science*, Vol.39, No.4, 1997, pp.739~759.
23. Wee T.H., Wong S.F., S. Swaddiwudhipong, and S.L. Lee, “A Prediction Method of Long-Term Chloride Concentration Profiles in Hardened Cement Matrix Matrials,” *ACI Materials Journal*, Vol.94, No.6, 1998, pp.565~576.
24. Bamforth P.B. and Price W.F., “An International Review of Chloride Ingress into Structural Concrete,” Report No.303/969092, Taywood Engineering Ltd. Technology Division, 1997.
25. Maage M., Helland S., and Carlsen J.E., “Practical Non-Steady State Chloride Transport as a Part of a Model for Predicting the Initiation Period,” *Proceeding International RILEM Workshop: Chloride Penetration Into Concrete*, Oct.15-18, Saint-Remy-Les-Chevreuses, 1995, pp.398~406.
26. Mangat P.S. and Molloy B.T., “Prediction of Long Term Chloride Concentration in Concrete,” *Material and Structural*, Vol.27, 1994, pp.338~346.
27. Bamforth P.B. and Price W.F., “An International Review of Chloride Ingress into Structural Concrete,” Report No.303/969092, Taywood Engineering Ltd. Technology Division, 1997.
28. Tekewaka K. and Mastumoto S., “Quality and Cover Thickness of Concrete Based on the Estimation of Chloride Penetration in Marine Environments,” *ACI-SP 109-117*, Concrete Marine Environment, Detroit, 1988, pp.381~400.
29. Kanaya M., Masuda Y., ABE M., and Nishiyaman., “Diffusion of Chloride ions in Concrete Exposed in the Costal Area,” Gjrjv O.E., Sakai K. and Banthia N.(Eds.), *Concrete Under Severe Condition 2*, Vol.1, 1998, pp.242~249.
30. 佐伯龍彦 등, “鹽害と中性化の複合による鹽化物イオン浸透豫測モデルの構築”, 土木學會論文集, 日本土木學會, 第69卷, 2002, pp.131~142.
31. John P. Broomfield, “Corrosion of Steel in Concrete - Understanding, Investigation and Repair,” E & FN SPON, 1997, pp.16~19.
32. Henriksen C., Ladefoged L., and Thaulow N., “Concrete Specifications for New Bridges,” *Bridge Management 3*, J.E. Harding, G.A.R. Parke, and M.J. Ryall (Eds.), E & FN SPON, 1996, pp.124~137.
33. Hobbs D.W. and Matthews, “Minimum Requirements for Concrete to Resist Deterioration due to Chloride Induced Corrosion: Minimum Requirements for Durable Concrete,” D.W. Hobbs (Eds.). British Cement Association, Crowthorne, UK, 1998, pp.43~89.

34. Lin S.H., "Chloride Diffusion in a Porous Concrete Slab," *Corrosion*, Vol.46, No.12, National Association of Corrosion Engineers, 1990, pp.964~967.
35. Papadakis V.G., Roumeliotis A.P., Fardis M.N., and Vagenas C.G., "*Mathematical Modeling Chloride Effect on Concrete Durability and Protection Measures*," Concrete Repair, Rehabilitation and Protection, R.K. Dhir, M.R. Jones (Eds.), London(UK), E & FN SPON, 1996, pp.165~174.
36. Luciano J. and Miltenberger M., "Prediction Chloride Diffusion Coefficient from Concrete Mixture Properties," *ACI Materials Journal*, 96-M86, 1999, pp.698~703.
37. 日本土木學會, "コンクリート標準規方書-施工編, 耐久性照査型 改訂資料," 1999.
38. 문한영, 김성수, 류재석, 김성섭, "해양환경하에 있는 콘크리트 구조물의 염해에 대한 고찰," 한국콘크리트학회 봄학술발표회논문집, 8권, 1호, 1996, pp.83~88.

## 요 약

전 세계적으로 콘크리트 구조물의 열화를 발생시키는 가장 중요한 원인은 중성화와 염소이온이다. 대체적으로 많은 콘크리트 구조물에서 염소이온과 중성화로 인하여 철근이 부식되며 이에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 그러나 실구조물의 상황은 염소이온과 중성화가 복합적으로 발생함에도 불구하고 많은 연구들이 각각의 단일열화에 대한 연구가 이루어지고 있으며 복합 열화에 대한 연구는 매우 드문 상황이다.

본 연구는 2중 복합 매체에 대한 확산모델을 이용하여 중성화된 콘크리트의 염소이온 프로파일을 예측하고자 하였다. 실험결과에 의하여 중성화 깊이로부터 3~5 mm 영역에 염소이온의 농축현상이 발생하였으며 2중 복합 구조체에 적용할 수 있는 확산 방정식에 중성화된 콘크리트와 비중성화된 콘크리트의 시간의존적인 염소이온 확산 계수를 고려하여 내구수명예측에 반영하였다.

**핵심용어 :** 염소이온, 중성화, 복합열화, 내구수명예측, Fick의 2법칙