

# 염해 및 황산염의 복합작용에 따른 염소이온 확산특성의 실험적 연구

## Experimental Study of Chlorides Ion Diffusion Characteristics under Combined Condition of Chlorides and Sulfates

오 병 환\*      김 선 우\*\*      정 상 화\*\*\*      서 정 문\*\*\*\*  
Oh, Byung Hwan    Kim, Sun Woo    Jung, Sang Hwa    Seo, Jeong Moon

### ABSTRACT

The test results on the deterioration process of concrete under single and combined action of chloride penetration have been obtained. Within the test period of 15 weeks, it is seen that the internally penetrated chloride ion contents are slightly less in the combined action of NaCl and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> than the single action of NaCl. Also the theoretical prediction of chloride penetration based on measured diffusion coefficient agrees well with the test data of single deterioration process but disagrees with that of combined process. Therefore it should be needed that improved chloride diffusion model for the combined deterioration process

### 1. 서 론

콘크리트 구조물의 성능저하와 관련된 가장 활발한 연구는 염해에 의한 철근부식과정과 관련된 분야에서 이루어지고 있으며, 그 중에서도 단일염소이온의 침투기구 및 철근의 임계부식농도와 관련된 실험 및 이론적인 연구에서는 많은 성과가 나타나고 있다. 그러나, 실제 바닷물 중에는 NaCl성분 이외에도 MgCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 및 CaCl<sub>2</sub> 등의 여러 가지 성분이 혼재하고 있기 때문에 단일 염해에 의한 콘크리트 구조물의 성능저하에 이들 성분의 상호작용에 의한 간섭효과를 고려해야 좀 더 정확한 성능저하 과정을 예측할 수 있을 것이다. 그러므로, 본 연구에서는 위에서 언급된 여러 가지 성분 중에서 NaCl과 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>이 동시에 존재하는 경우에 대한 콘크리트 중의 염소이온 확산과정을 고찰하여 단일 염소이온 용액에 대한 염소이온 확산과정과 비교·검토했으며, 또한 이들 실험값과 기존의 확산모델에 의한 예측값을 비교하여 복합열화 특성을 검토했다.

### 2. 실험과정 및 방법

\* 정회원, 서울대 토목공학과 교수

\*\* 서울대 토목공학과 석사과정

\*\*\* 서울대 토목공학과 박사수료

\*\*\*\* 한국원자력연구소 종합안전평가팀, 공학박사

## 2.1 실험변수 및 배합

본 실험에서는 물/시멘트 비에 따른 강도수준을 변수로 하여 H배합 및 N배합으로 구분하였으며, 플라이애시의 혼입량에 따라 실험변수를 달리 하였다. 또한, 본 실험에서는 국내 해양환경하의 구조물에서 사용되는 5종 시멘트의 염소이온 확산특성을 분석하기 위해 1종 및 5종 시멘트를 사용하여 각각에 대한 침지실험을 수행하였다. 표 1에는 본 실험에서 사용된 실험변수 및 상세배합이 나타나 있다.

표 1. 실험변수에 따른 상세배합

실험변수	W/B 비	단위시멘트량 kg/m <sup>3</sup>	플라이애시량 kg/m <sup>3</sup>	단위수량 kg/m <sup>3</sup>	잔골재량 kg/m <sup>3</sup>	굵은골재량 kg/m <sup>3</sup>
H1-FA00	0.38	449	-	171	616	1050
H1-FA20	0.38	359	90	171	573	1056
H5-FA00	0.38	449	-	171	616	1050
H5-FA10	0.38	404	45	171	596	1051
H5-FA20	0.38	359	90	171	573	1056
N5-FA00	0.42	418	-	176	690	959
N5-FA20	0.42	334	84	176	648	965

## 2.2 실험방법

본 연구에서는 염소이온 및 황산염 이온이 복합적으로 작용하는 경우의 염소이온 확산특성을 규명하기 위해 그림 1에 간략히 나타낸 방법으로 침지실험을 실시하였다. 표준 침지시편으로는 길이 10cm, 직경10cm의 원주형 시편을 사용하였으며, 염소 이온의 일방향 침투가 일어나도록 시편의 측면을 불투수성 에폭시로 코팅하였다. 이들 시편은 각각 5%염화나트륨 단일용액 및 5%염화나트륨+10%황산나트륨 복합용액에 침지하여 침지시간 및 표면으로부터의 깊이에 따른 산가용성 염소이온 침투량을 분석하였다. 한편 본 연구에서는 채취된 시료로부터 산가용성 염화물 추출하기 위해 ASTM C1152-97에 제시된 방법을 따랐다.

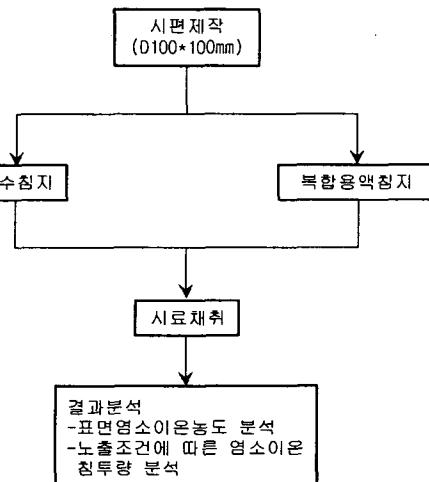


그림 1. 침지실험 흐름도

## 2.3 사용재료

표 2. 시멘트 및 플라이애시의 화학조성

종류	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	F-CaO	Ig-loss	Blaine (cm <sup>2</sup> /g)
1종 시멘트	21.01	6.40	3.12	61.33	3.02	0.12	0.78	2.14	1.12	1.61	3,228
5종 시멘트	22.37	3.87	4.67	62.77	2.54	0.09	0.54	1.75	0.57	1.40	3,260
플라이애시	61.75	23.97	4.81	3.41	0.82	0.50	1.11	0.66	-	2.97	4,250

본 실험에서는 국내 S사에서 생산된 1종 및 5종 시멘트를 사용하였으며, 굳은 골재는 안성에서 생산된 쇄석골재, 잔골재는 강사를 사용하였다. 표 2에는 사용된 시멘트 및 플라이애시의 화학조성이 나타나 있다.

### 3. 실험 결과 및 분석

각 실험변수의 재령별 압축강도 실험결과는 표 3에 제시되어 있으며, 모든 배합에 대해 설계기준강도를 상회하고 있음을 알 수 있다. 또한, 28일 양생 및 90일 양생 강도에 대해서만 압축강도 실험을 실시한 관계로 플라이애시 혼입에 따라 일반적으로 나타나는 장기강도 증진효과는 뚜렷이 나타나지 않고 있음을 알 수 있다.

표 4에는 본 연구에서 실시한 염소이온 확산계수 실험에 의한 실험변수별 염소이온 확산계수가 나타나 있다. 표 4에 따르면 플라이애시를 혼입하지 않은 경우의 확산계수가 플라이애시를 혼입한 경우보다 더 큰 경향을 보인다. 이는 플라이애시를 혼입한 경우 콘크리트가 밀실해지기 때문에 염소이온의 확산속도가 다소 감소하고 있음을 알 수 있다. 한편, 시멘트 종류에 따른 영향을 살펴보면 1종 시멘트가 5종 시멘트에 비해 염소이온 확산계수가 다소 작게 나타났으나, 그 차이는 미미한 수준으로 판단되며, 그보다는 w/c비에 의한 확산계수 영향이 큰 것으로 판단된다.

표 3. 콘크리트의 압축강도 특성

항 목 실험 변수	28일 강도 (kg/cm <sup>2</sup> )	90일 강도 (kg/cm <sup>2</sup> )	비 고
H1FA00	442	617	설계기준강도 385kg/cm <sup>2</sup>
H1FA20	511	604	
H5FA00	512	618	
H5FA10	444	620	
H5FA20	525	605	
N5FA00	396	487	
N5FA20	428	581	설계기준강도 280kg/cm <sup>2</sup>

표 4. CTH법에 의한 염소이온 확산계수

배합종류	D <sub>nss</sub> (m <sup>2</sup> /s)	D <sub>0</sub> (m <sup>2</sup> /s)
H1-FA00	1.28 × 10 <sup>-11</sup>	4.31 × 10 <sup>-11</sup>
H1-FA20	2.80 × 10 <sup>-12</sup>	9.40 × 10 <sup>-12</sup>
N5-FA00	2.12 × 10 <sup>-11</sup>	7.16 × 10 <sup>-11</sup>
N5-FA20	5.21 × 10 <sup>-12</sup>	1.76 × 10 <sup>-11</sup>
H5-FA00	1.56 × 10 <sup>-11</sup>	5.24 × 10 <sup>-11</sup>
H5-FA10	7.75 × 10 <sup>-12</sup>	2.60 × 10 <sup>-11</sup>
H5-FA20	4.82 × 10 <sup>-12</sup>	1.60 × 10 <sup>-11</sup>

#### 3.2 침지시간에 따른 염소이온의 침투량

그림 2에는 H5-FA00시편을 5% 염화나트륨 용액에 침지한 경우, 침지시간에 따른 염소이온 침투량 변화과정이 나타나 있다. 그림 2를 보면 시간이 경과해도 표면부의 염소이온 농도는 일정한 한계값 이상으로 증가하지 않음을 알 수 있으며, 침지기간의 경과에 따라 내부의 염소이온량이 증가하는 것을 알 수 있다.

#### 3.3 열화조건에 따른 염소이온 침투량

염화나트륨 단일용액과 염화나트륨+황산나트륨 복합용액에 대해 각각 시편을 침지한 경우의 염화물 침투량 변화가 그림 3에 보여지고 있다. 그림 3에 의하면 복합용액에서의 염소이온 침투량이 염화나트륨 단일용액에 침지한 경우에 비해 작다는 사실을 알 수 있으며 이러한 경향은 5주 동안 침지한 경우와 비교하여 15주 동안 침지한 경우 더욱 크게 나타나고 있다.

H5FA00 CL 산가용성

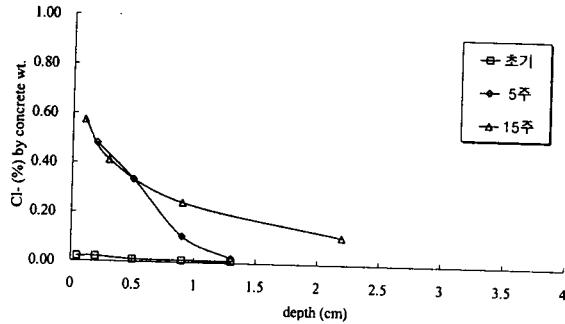


그림 2. H5-FA00 시편의 시간에 따른  
산가용성 염화물 침투량 변화량

H5FA00 산가용성

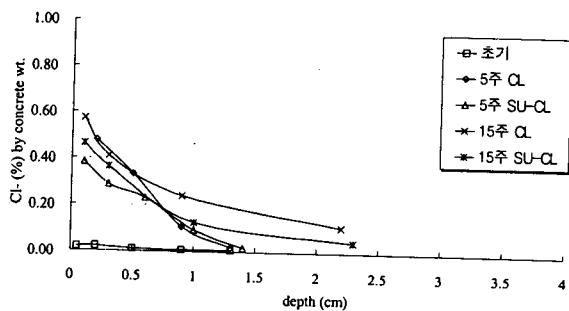


그림 3. 열화조건에 따른 H5-FA00시편의  
산가용성 염소이온 침투량 변화

### 3.4 플라이애시 혼입량에 따른 염소이온 침투량

H5FA00 SERIES

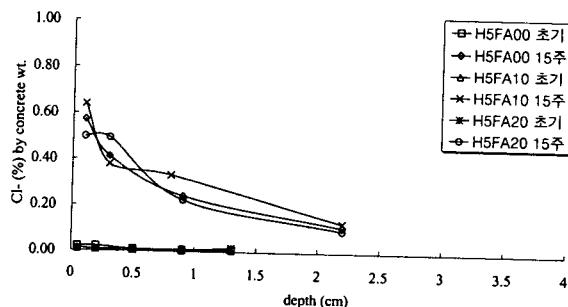


그림 4. 15주 염수침지시 H5 Series의  
산가용성 염소이온 침투량

그림 4에는 플라이애시의 혼입에 따른 염수에 대한 15주 침지 시점에서의 깊이별 염소이온 침투량이 나타나 있다. 플라이애시의 혼입에 따라 침투된 염소이온량이 감소하나, 그림 4에서 보면 그 영향은 그다지 크지 않은 것으로 사료된다.

### 3.5 염소이온 확산모델에 따른 예측값과의 비교

그림 5 및 그림 6에는 표 4에 제시된 확산계수 및 식(1)로 표시되는 염소이온 확산모델을 이용하여 시간에 따른 염소이온 침투량을 예측한 후 본 연구에서 수행한 연구결과와 비교한 결과가 보여지고 있다. 그림 5에서 보면 1종 시멘트를 사용하고 물/시멘트 비가 0.38인 배합을 사용한 시편을 단일

H1FA00 CL 산가용성

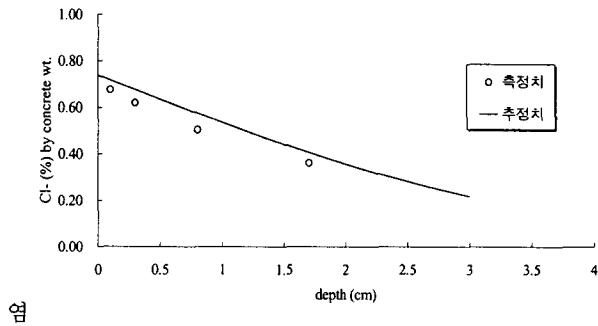


그림 5. 단일 염화나트륨 용액에 15주 침지시 H1-FA00 시편의 산가용성 염화물의 추정값 및 측정값

H1FA00 SU-CL 산가용성

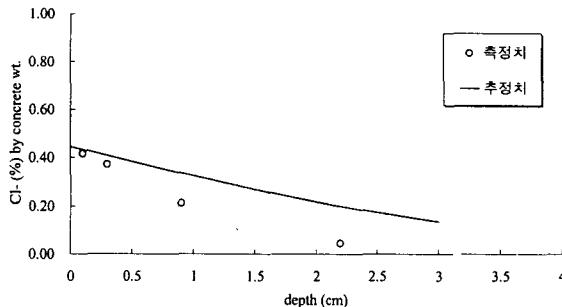


그림 6. 복합 용액에 15주 침지시 H1-FA00 시편의 산가용성 염화물의 추정값 및 측정값

화나트륨 용액에 침지한 경우에는 확산모델에 의한 예측값 및 실험결과가 유사한 것을 알 수 있으며, 그림 6에는 동일한 시편을 염화나트륨 및 황산나트륨 복합용액에 침지한 경우 염소이온 침투량이 다소 높게 예측되고 있음을 알 수 있다.

$$C(x, t) = C_i + (C_0 - C_i) \cdot \text{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_{\text{eff}} \cdot t}} \right) \quad (1)$$

여기서,  $C_0$  : 콘크리트 표면의 시간에 따른 염소이온 농도

$C_i$  : 콘크리트 내부의 초기 염소이온농도

$C = C(x,t)$  : 시간  $t$ , 거리  $x$ 에서의 염소이온농도

#### 4. 결 론

본 연구에서 수행된 침지실험에 의하면 염화나트륨+황산나트륨 복합용액에 침지한 경우 내부로 침투되는 염소이온량은 염화나트륨 단일용액에 침지한 경우보다 다소 작은 것으로 나타났으며, 전기적인 방법으로 구한 확산계수를 사용하여 염소이온 침투량을 추정한 결과 복합용액에서의 염소이온 침투량에 비해 다소 높은 결과를 보임을 알 수 있었다.

본 연구에서는 해양 환경하에 있는 콘크리트 구조물의 성능저하 현상 중 철근 부식과정과 관련하여 염소이온의 침투특성을 고찰하였다. 특히, 단일 염소이온이 존재하는 경우와 함께 염소이온과 황산염이온이 동시에 존재하는 경우에 대한 염소이온 침투특성을 고찰하였으며, 이를 통해 향후 해양 환경하에서의 콘크리트 구조물 내부로의 염소이온 확산모델을 개선할 수 있을 것으로 기대된다.

#### 감사의 글

이 논문은 원자력중장기 연구개발사업의 지원에 의한 연구이며 이에 관계된 여러분께 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. 오병환 외, 해수의 영향을 받는 콘크리트 구조물의 수명증가에 따른 영향 연구(Ⅱ), 한국원자력안전기술원, 1999. 2
2. James R. Clifton, Lawrence I. Knab, "Service Life of Concrete", NISTIR 89-4086, National Bureau of Standards U.S. Department of Commerce, 1989.
3. T.K.Alkadhimi, B.G.Ikzer, S.F.Altakarli, "The combined effect of chlorides and sulphates present in water and aggregates on properties of concrete", Materials and Structures, 1988, pp436-442
4. P.J.Tumidajski & G.W.Chan, "Effect of sulfate and carbon dioxide on chloride diffusivity", Cement and Concrete Research, Vol. 26, No. 4, 1996, pp551-556