

굳지 않은 콘크리트 중의 염화물 측정장치 개발 및 염화물 규제에 관한 고찰

성 용 환

(영업기술부 품질관리 차장)

김 상 용

(풍납동공장 품질관리실장)

김 진 춘

(중앙연구소 선임연구원)

< 목 차 >

1. 서 론	2. 2 염화물 측정기를 이용한 간이법
1. 1 배경	2. 3 試驗紙法
1. 2 염화물량에 대한 규정	
1. 3 염화물에 의한 철근부식	3. 염화물량 측정장치 개발
	3. 1 측정장치 개요
2. 골재 및 굳지 않은 콘크리트 중의 염화물 시험방법	3. 2 성능평가 실험
2. 1 규격시험	4. 결론
	5. 참고문헌

1. 서 론

1. 1 배경

국가 경제규모가 커질수록 각종 토목·건축 구조물이 증가하고 이러한 콘크리트 구조물은 광의적으로보면 모두 다 사회 간접자본이기 때문에 그 내구성이 매우 중요하다. 따라서, 토목·건축 구조물의 내구성 향상을 위해서 콘크리트중의 염화물 총량을 엄격히 규제하고 있는 것은 해사 사용등 염화물 발생원 증가로 인한 구조물의 열화 요인을 사전에 방지하여 국

가적 손실을 막고자 하는 사회적 요청이 있기 때문이다.

이러한 추세에 대응하여 레디믹스 콘크리트 한국공업규격(KS F 4009-1991), 대한토목학회 콘크리트 표준시방서 및 대한건축학회 건축공사 표준시방서 등에서 콘크리트중의 염화물량을 엄격히 규제하고 있지만 그 실시에는 현실적으로 어려운 점이 많다. 예를 들면, 한국공업규격 레디믹스 콘크리트 부속서 1의 「굳지 않은 콘크리트에서의 물의 염소이온 농도 시험방법」 2.3항의 시료채취방법중 묽은 배합 콘크리트 또는 모르타르의 윗면에 떠

오른 블리딩수를 채취하는 방법은 시료액을 채취하는데 일반적으로 3~4시간정도 소요된다. 한편, 레디믹스 콘크리트 「표시허가심사기준」의 「4. 제품의 품질」에서는 굳지 않은 콘크리트 150m³마다 1회씩 염화물량을 측정하도록 규정하고 있지만 블리딩수 채취시간이 너무 길어 시험의 신속성과 현실성이 결여되어 있다. 또한, 위 부속서 1의 시료액 채취방법중 된배합 콘크리트에 대해서는 원심분리에 의해 콘크리트 혼합수를 여과시켜서 시료액으로 사용할 수 있지만 시료액 채취에 많은 전처리과정이 필요하므로 적용성이 떨어진다.

따라서, 본고에서는 이와 같은 문제점을 개선하기 위해 콘크리트 배합종류에 관계없이 염화물량 측정의 신속성과 현실성을 확보할 수

있는 간단한 시료액 채취장치를 개발하여 그 사용성을 검토하였다.

1. 2 염화물량에 대한 규정

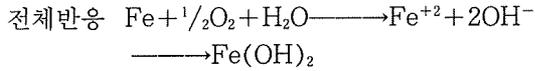
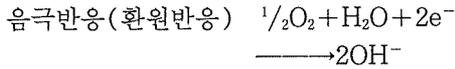
염화물량에 대해서 레디믹스 콘크리트에 대한 한국공업규격(KS F 4009), 토목공사의 표준인 콘크리트 표준시방서 및 건축공사의 표준인 건축공사 표준시방서에서는 각각 일본의 해당규준인 JIS A 5308(레디믹스 콘크리트), 일본토목학회의 콘크리트 표준시방서 및 일본건축학회의 건축공사 표준시방서(JASS 5, 철근콘크리트공사)와 유사하게 염화물량에 대한 제한치를 규정해 오고 있기 때문에 여기서는 이들 일본규준들을 중심으로 살펴보았으며 표 1, 2와 같다.

표 1 염화물 총량규제에 대한 건설부 방침

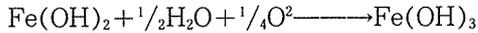
項 目	土 木 構 造 物	一 般 構 造 物
鹽化物 總量限度	(1) 철근콘크리트·posttensioned 콘크리트부재, 무근 콘크리트부재; Cl ⁻ 이온 0.60kg/m ³ ↓ (2) pretensioned 콘크리트부재·sheeth內 grout·autoclaved 제품; Cl ⁻ 이온 0.30kg/m ³ ↓ (3) 알루미늄시멘트를 이용한 경우, 鹽害電氣腐食의 염려가 있는 경우; 시험에 의해서 결정하든가, 또는 Cl ⁻ 이온 0.30kg/m ³ ↓	(1) 원칙; Cl ⁻ 이온 0.30kg/m ³ ↓ (2) 부득이 0.30kg/m ³ 를 초과할 때; Cl ⁻ 이온은 0.60kg/m ³ 이하로 하고 다음 조건을 만족할 것 ㉠ W/C比; 55% ↓ ㉡ AE감수제사용시; Slump 18cm ↓ ㉢ 유동화콘크리트 경우; • Base콘크리트; Slump 15cm ↓ • 유동화콘크리트; Slump 18cm ↓ ㉣ 방청제사용 ㉤ Slab하단의 철근두께; 3cm ↑
측정기기	(財)國土開發技術研究센터의 기술평가를 받은 염화물 측정기	左 同
측정방법	(1) 1회의 검사측정 횟수를 3회로 하여 평균치로 판정 (2) 염화물량의 총량은 Cl ⁻ 이온의 측정치와 시방배합의 단위수량의 곱으로 산출	
측정장소	(1) 원칙; 콘크리트 타설지점 (2) 감독원이 입회하는 경우 공장에서도 가능	원칙적으로 타설지점의 fresh concrete에 대해서 실시
횟 수	(1) 2회/일(오전, 오후) 반나절 타설완료시; 1회/일 (2) 콘크리트 종류(재료, 배합)가 변할때마다 1회이상	
제정시기	• 방침제정 : 86년 6월 • 시행적 실시 : 86년 10월 • 실시개시 : 87년 4월	• 방침제정 : 86년 6월 • 실시개시 : 87년 4월 • 완전실시 : 87년 10월

표 2 염화물 총량규제에 대한 제 규정

項目	規定	工業規格 JIS A 5308 레디믹스콘크리트	土木學會 콘크리트 표준시방서	建築學會 JASS 5 철근콘크리트공사
鹽化物 總量限度	(1) 타설지점기준 ; Cl ⁻ 이온 0.3kg/m ³ ↓ 구입자의 승인을 받은 경우 ; Cl ⁻ 이온 0.6kg/m ³ ↓ (2) 특수품의 한도; 별도지정 (3) 염화물량한도;구입자에 보고 (4) 염화물량계산;요구시 보고	구조물의 종류, 중요도, 환경조건등을 고려해서 적당히 정함 [해설의 표준치] (1) RC·post-tensioned 콘크리트 부재; Cl ⁻ 이온 0.6kg/m ³ ↓ (2) 내구성이 특히 요구되는 RC·post-tensioned 콘크리트 부재등에서 염해전기부식의 염려가 있는 경우, pre-tensioned 콘크리트부재; Cl ⁻ 이온 0.30kg/m ³ ↓	(1) 일반 및 고강도콘크리트 ; Cl ⁻ 이온 0.3kg/m ³ ↓ (2) 부득이 0.3kg/m ³ 을 초과시 철근의 방청처리 후 ; Cl ⁻ 이온 0.6kg/m ³ ↓ (3) 고내구성 콘크리트 ; Cl ⁻ 이온 0.2kg/m ³ ↓	
잔골재의 염화물 한도	(1) 토목용골재 ㉠ 철근콘크리트;NaCl 0.1% ↓ ㉡ PS 콘크리트;NaCl 0.03% ↓ (2) 건축용골재;NaCl 0.04% ↓ 구입자승인시;NaCl 0.1% ↓	구조물의 종류, 중요도, 환경조건등을 고려해서 적당히 정함 [해설의 표준치] (1) 일반부재; NaCl 0.1% ↓ (2) 프리텐션부재; NaCl 0.03% ↓	(1) 보통콘크리트;NaCl 0.04% ↓ 특기 사항 있을시;NaCl 0.1% ↓ (2) 고내구성콘크리트 ;NaCl 0.02% ↓	
시험방법	시험은 부속서 5에 따른다.	토목학회 기준 [해사중의 염화물함유량시험방법]에 준한다.	(1) JASS 5T-501; fresh con'c 중의 염화물량 시험방법 (2) JASS 5T-502; fresh con'c 중의 염화물량 간이시험방법	
측정기기	(財)국토개발기술연구센터의 기술평가를 받은 염분측정기	試驗紙法, 이온 電極法등 신뢰할 수 있는 기관의 평가받은 것	左 同	
측정장소	당사자간에 결정; 공장/타설지점			
측정횟수	대표적인 시료를 약 20리터 채취하여 3회 측정 → 평균치 사용 (1) 해사사용시; 1회/일 이상 (2) 해사사용외; 1회/주 이상		(1) 해사등 염분을 포함하고 있는 골재 사용시; 타설시마다 또는 1회/150m ³ 이상 (2) 그외 경우; 1회/일 이상	
규격개정	• 개정공시; 86년 10월 • 적용시기; 87년 4월	• 개정; 86년 10월	• 개정; 86년 9월	
국내현황	KS F 4009 레디믹스 콘크리트 한국공업규격 • 콘크리트중의 염화물총량 한도; 0.3kg/m ³ 이하 • 구입자의 승인을 얻은 경우; 0.6kg/m ³ 이하			



이때, $Fe(OH)_2$ 는 용存酸素에 의해서 산화되어 수산화 제2철로 된다.



$Fe(OH)_3$ 가 물을 잃게 되면서 水和酸化物인 $FeOOH$ (붉은색) 또는 Fe_3O_4 (검은색)로 되어 철의 표면에 녹층을 형성하며, 생성된 녹의 체적은 철의 3~7배로 되어 덮개콘크리트에 주철근 방향의 비늘모양 균열을 일으켜 부식을 더욱 촉진시키게 된다.

2) 腐食速度

강재의 부식속도는 그 강재가 접촉하고 있는 水溶液의 pH에 의해서 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있으며(그림 2), pH가 10이상이면 鐵의 부식속도가 작다.

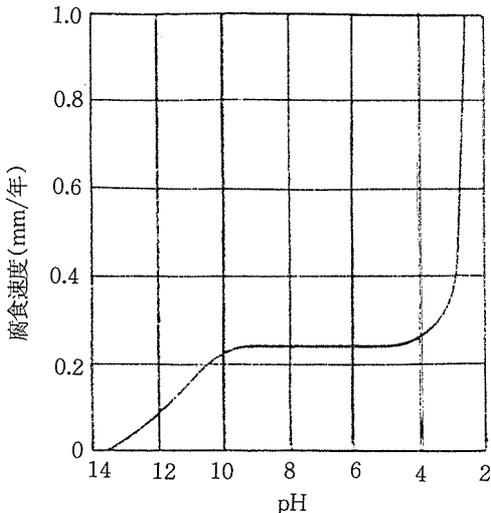


그림 2 pH와 鐵의 腐食速度

따라서, 콘크리트와 강재 계면의 pH에 대해서는 아직 定說이 없지만, 中性化되지 않은 건전한

콘크리트의 경우 pH가 12이상으로 간주되므로 염분등 부식성 물질을 포함하지 않는한 콘크리트 중의 강재 부식은 그다지 문제가 되지 않는다.

식염(NaCl) 수용액중에서의 철의 부식속도는 식염수 농도가 약 3%이하인 경우 식염농도가 증가할수록 부식속도가 증가하고, 海水中에서 염소이온량과 거의 같은 3%정도에서 부식속도가 최대가되며, 그 이하에서는 감소하는 경향을 보여준다(그림 3).

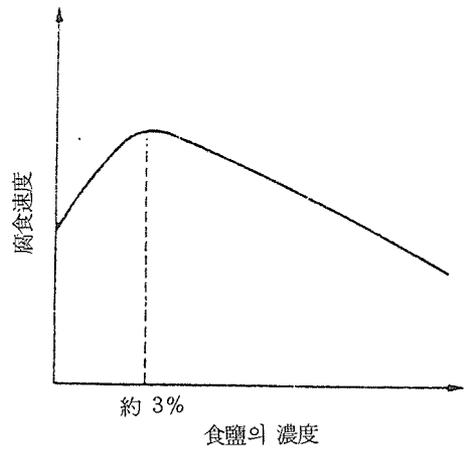


그림 3 식염(NaCl) 수용액중에서의 철의 腐食速度

3%이상에서 부식속도가 감소하는 이유는 Cl^- 이온의 증가량에 의해서 음극반응(환원반응)에 필요한 수용액 중의 용存酸素量 감소로 철의 환원작용이 지연되기 때문이다.

3) 부식속도추정 실험식

철근콘크리트造의 내구성을 평가하기 위해서 염화물량을 포함한 콘크리트중의 철근의 부식속도를 정량적으로 파악하는 것은 매우 중요한 일이며 이에 대한 많은 연구가 있어 왔다. 철근의 부식속도에 영향을 미치는 인자로는 콘크리트품질(W/C비, slump등), 콘크리트 내적요인(덮개콘크리트 두께, 철근의 품질 및 직경, 중성화 여부, 염화물량) 및 외적요인(염화물량의 침입경로, 온도등)을 고려할 수 있으며, 철근 부식속도에 큰 영향을 미치면서도 현

장 시공시 관리할 수 있는 내적요인중 덮개콘크리트 두께, 염화물량 및 콘크리트의 W/C비를 실험인자로 선정하여 검토한 Yoshihiro MASUDA氏등의 실험식은 다음과 같다.

$$q = (1/C)^{0.5} * [0.03 * (NaCl + 0.233) * (W/C - 15.3) - 0.247]$$

여기서,

- q : 부식속도(%/月) (質量減少率)
- NaCl : 염화물량(%) (NaCl/砂換算)
- W/C : 물시멘트비(%)
- C : 덮개콘크리트 두께(mm)

즉, 철근 부식속도는 염화물량 및 W/C비의 크기에 비례하고 덮개콘크리트 두께의 제곱근에 반비례함을 알 수 있다.

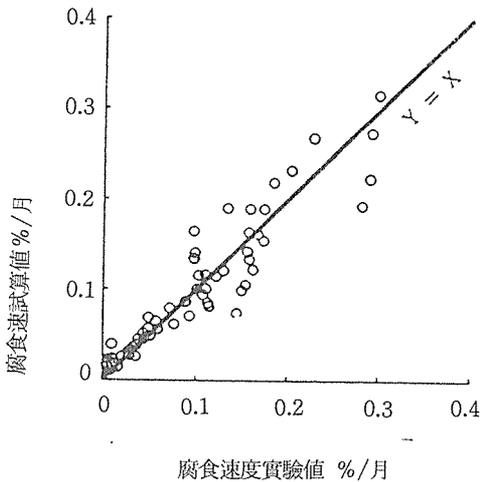


그림 4 實驗値의 腐食速度와 試算値의 腐食速度 關係

위 관계식에 의해 부식속도 q를 계산한 試算値와 시험에 의한 實驗値를 비교한 결과 그림 4와 같이 매우 近似하게 適合되고 있음을 보여 주고 있다. 따라서, 위 관계식을 이용하면 덮

개콘크리트의 두께, 잔골재중의 염화물량 및 콘크리트의 W/C비 만으로도 철근의 질량감소를 추정이 가능하므로 철근콘크리트 구조물의 내구성 평가가 가능하다.

2. 골재 및 굳지 않은 콘크리트중의 염화물 함유량 시험방법

콘크리트의 염화물 시험방법으로는 규격시험법, 염화물 측정기 또는 시험지를 이용하는 간이 시험법으로 나누며 각각의 내용은 다음과 같다.

2.1 규격시험법

본 시험은 골재[모래]중에 함유된 염화물을 증류수로 추출한 용액 및 굳지 않은 콘크리트 또는 Wet screening에 의해 분리된 모르타르에서 흡인여과 하거나 원심분리 또는 Bleeding water등을 채취하여 여과한 시료액의 염화물을 침전적정법으로 분석하는 방법으로 KSF 2515 및 KSF 4009부속서 1에 규정되어 있다.

침전적정법의 원리는 침전반응을 이용한 부피 분석으로서 시료의 이온과 표준용액이 서로 당량대 당량으로 반응하여 침전이 완결된 후 침전제인 표준용액 한방울의 과량 첨가로 인하여 지시약의 변색을 확인하므로써 종말점(end point)을 결정하는 원리에 의한 정량방법이다. 이 방법은 값비싼 시험장비를 갖추지 않고도 신속하고 정확하게 정량할 수 있는 장점이 있다.

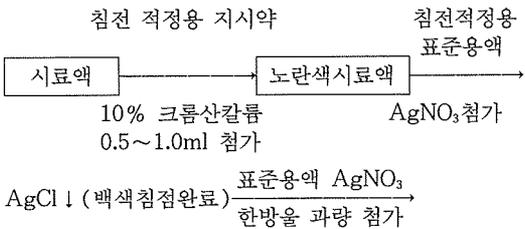
침전적정법에 있어서 종말점의 결정방법은 여러가지가 있으나 그 중에서 크롬산칼륨 지시약을 사용하는 Mohr법의 가장 많이 사용되고 Mohr법의 특징을 다음과 같다.

Mohr법

이 법은 염화물을 AgNO₃ 표준용액으로 적정하는 것으로써 K₂CrO₄를 지시약으로 사용하고 AgCl의 침전이 완료될 때 Ag⁺ 이온이 CrO₄²⁻ 이온과 결합하여 적색의 Ag₂CrO₄가 형성되는 점을 반응의 종말점으로 하는 것이다.

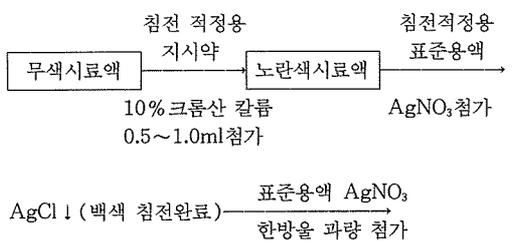
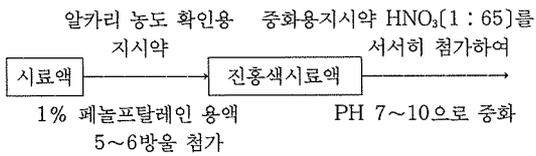
이 방법의 조건으로써는 적색의 Ag_2CrO_4 가 형성되기 직전에 전 Cl^- 이온이 Ag^+ 이온과 결합하여 정량적으로 완전히 침전되는 것으로 다음과 같은 반응이 진행되고 반응이 잘 되도록 시료액의 pH를 7~10으로 맞춰야 한다.

① 모래에 함유된 염화물을 증류수로 추출한 시료액의 경우



적색의 Ag_2CrO_4 형성시작(종말점)

② 굳지 않은 콘크리트 혼합수를 여과한 시료액의 경우



적색의 Ag_2CrO_4 형성시작(종말점)

- 1) 골재[모래]중의 염화물 함유량 측정순서
 - (1) 골재 무더기중에서 시료를 Random하게 약 1kg 정도를 채취하여 분석용 시료로 사용한다.
 - (2) 1000ml 비이커를 깨끗이 세척하여 100~110°C에서 약 1시간 건조하여 데시케이터에서 냉각한 후 비이커의 무게를 단다.(Ag)

- (3) 이 비이커에 시료 약 500g을 취하여 100~110°C 건조기에 5~6시간동안 건조한 후 데시케이터에서 냉각하여 저울로 무게를 단다.

(Bg) * 시료의 무게 = Bg - Ag

- (4) 증류수 500ml를 시료에 넣고 3시간에 5분씩 3회이상 유리봉으로 잘 저어준 다음 물이 증발되지 않도록 은박지 또는 랩으로 덮어 하루정도 방치시킨다.
- (5) 윗 부분의 맑은 용액은 다른 깨끗한 비이커에 옮겨서 이 중 50ml를 Hole pipet으로 정확히 분취하여 250ml 비이커에 넣고, 지시약(10%) 크롬산칼륨용액 0.5~1.0ml를 가하여 노란색으로 발색 시킨 후 0.01N $AgNO_3$ 표준용액으로 적정한다.
- (6) 이때 시료용액의 색이 노란색에서 적갈색으로 변할 때를 종말점으로 하며 이때 소비된 $AgNO_3$ 표준용액이 소비량 ml를 구한다.
- (7) 위 조직을 3회 이상 반복하여 평균 소비 ml 수를 (D)구한다.
- (8) 바탕시험으로 시험에 사용된 증류수 50ml에 지시약 크롬산칼륨 용액을 넣고 시료분석사와 같은 방법으로 적정하여 $AgNO_3$ 용액소비량 ml(E)를 구한다.

(9) 계산 : 염화물(NaCl로서) 함유량

$$\text{염화물 (\%)} = \frac{(D - E) \times F \times 0.000584}{\text{시료의 무게} \times 50/500} \times 100$$

- 여기서
- D : 시험에 사용된 $AgNO_3$ 용액 소비량 (ml)
 - E : 바탕시험에 사용된 $AgNO_3$ 용액 소비량(ml)
 - F : $AgNO_3$ 의 농도 보정계수 0.000584 : 0.01N $AgNO_3$ 용액 1ml에 상 당하는 NaCl의 량(mg)

500 : 시료에 가한 증류수 량(ml)

50 : 적정을 위하여 분취한 량(ml)

2) 굳지 않은 콘크리트 중의 염화물 함유량 측정 순서

- (1) 굳지 않은 콘크리트 또는 Wet screening에 의해 분리된 Mortar 윗면의 떠 오른 Bleeding water 약 300ml를 깨끗한 비이커에 채취한다.
- (2) 채취된 Bleeding water를 5A 여과지로 여과하여 25ml를 hole Pipet으로 분취하여 깨끗한 비이커에 넣는다.
- (3) 분취된 시료에 증류수 약 25ml를 가하여 전체 용액이 50ml 정도 되도록 한다.
- (4) Phenolphthalein용액 5~6방울을 가하여 용액을 홍색으로 한뒤 HNO₃ (1 : 65) 용액을 서서히 가하여 무색으로 될때까지 증화한다.(이때 pH 7~8정도이다.)
- (5) 10% 크롬산 칼륨 지시약을 0.5~1.0ml 정도 가한다.
- (6) 0.01N AgNO₃ 표준용액으로 적정하여 노란색에서 약간 적갈색이 될 때를 종말점으로 하고 이때 소비된 AgNO₃용액의 ml(a)를 구한다.
- (7) 따로 증류수 50ml에 대하여 크롬산 칼륨 지시약을 0.5~1.0ml를 가하여 0.01N AgNO₃ 표준용액으로 적정하여 바탕시험에 소비된 AgNO₃ 표준용액의 ml(b)를 구한다.
- (8) 계산 : 염소이온(Cl⁻) 농도 C(%)
 - 염소이온 C(%) = (a - b) × F × 1000 / V × 0.355 × 1 / 10000
 - 염화물량(kg/m³) = C(%) × 1 / 100 × W

여기서

a : 시험에 사용된 0.01N AgNO₃ 표준용액 소비량(ml)

b : 바탕시험에 사용된 0.01N AgNO₃ 표준용액소비량(ml)

F : 0.01N AgNO₃ 표준용액의 농도계수

0.355 : 0.01N AgNO₃ 표준용액 1ml에 상 당하는 염화물이온량(mg)

v : 분취한 시료량(ml)

w : 단위수량(kg/m³)

3) 標準溶液 및 使用試藥

- (1) 0.01N 질산은(AgNO₃)표준용액
질산은(AgNO₃)시약 약 1.7g을 화학 천칭으로 평량하여 증류수로 용해하여 1000ml Volumetric flask에 넣고 표 선까지 물을 채워 혼합한 후 갈색병에 보존한다.

— 標 定 —

500~600℃에서 건조된 염화나트륨(NaCl) 표준시약을 2~2.5g을 0.1mg 까지 정확히 평량하여 비이커에 취한 후 증류수 약 150ml에 녹여서 250ml Volumetric flask에 넣고 표선까지 물을 채워서 혼합한 후 이용액 25ml를 정확히 분취하여 비이커에 넣고 증류수 약 30ml를 가한 후 10% 크롬산 칼륨 지시약 0.5ml를 가하고 제조한 0.01N 질산은(AgNO₃)용액으로 적정하여 소비된(ml)를 구한다.

0.01N AgNO₃ 농도보정계수(F)

$$= \frac{\text{표준시약 NaCl 무게} \times 25 / 250 \times 100}{58.44 \times \text{AgNO}_3 \text{ 용액소비량} \times 0.01}$$

- (2) 크롬산칼륨(K₂CrO₄) 침전지시용액 (10%)
크롬산칼륨(K₂CrO₄)10g을 100ml의 물에 녹이고 여기에 질산은 용액을 첨가하여 약간의 Ag₂CrO₄의 적갈색 침전을 생성시킨 후 여과하여 사용한다.
- (3) 질산 (1 : 65)증화지시용액
질산 1부피에 증류수 65부피의 비율로 섞은 후 혼합하여 사용한다.
- (4) 페놀프탈레인 알칼리지시용액
시료액의 알칼리성 확인용 지시약으로 콘크리트 혼합수를 여과시킨 시료액은

표 5 (財)國土開發技術研究센터의 기술평가를 받은 콘크리트중의
염화물량 측정기 현황(87년 10월 현재)

交付日時	器 種	메 이 커	測 定 法
86. 10.	鹽分測定器 ソルター-C-6	吉川産業(株)	電極電流法 硝酸銀滴定法에 準하는, 檢知計法 이온電極法 이온電極法 이온電極法 이온電極法
	鹽分測定計 カンタブ	(株)小野田	
	鹽分測定器 CS-10A	(株)東亞電波工業	
	鹽分濃度計 U-7CL	(株)堀場製作所	
86. 12.	鹽分濃度計 SALT-99	(株)東興化學研究所	電量滴定法 硝酸銀滴定法에 準하는, 檢知計法
	鹽分濃度計 SALT-9II	(株)東興化學研究所	
	SALMATE-100	朝日ライフサイエンス	
87. 3.	北川式鹽分檢知管SL型	光明理化學工業(株)	이온電極法 이온電極法 이온電極法
	鹽分濃度計 PCL-1型	(株)電氣化學計器	
	鹽分濃度計 CL-1A	(株)理研計器	
87. 10.	鹽分濃度計 CL-203型	笠原化學工業(株)	이온電極法 硝酸銀滴定法 銀電極法 이온電極法 이온電極法
	鹽分濃度計 AG-100型	(株)ケット科學研究所	
	檢知管 ソルテック	(株)ガステック	
	鹽分濃度計 AD-4721	(株)タケダメデイカル	
	鹽分濃度計 HS-5型	(株)間組	
	鹽分濃度計 EM-250	新コスモス電氣(株)	

PH 12 정도의 알칼리성이므로 페놀프탈레인 지시약 5~6방울 떨어뜨리면 붉은색으로 변한다.

2. 2 염화물 측정기를 이용한 간이법

염화물 총량규제의 목적은 공사 현장에서 신속한 관리·검사에 있기때문에 Fresh콘크리트에서 바로 시료액을 채취 그 염소이온을 측정할 수 있는 염분측정기를 많이 사용하고 있으며 간이시험에 사용되는 염화물 측정기는 규격 시험에 의해서 검정한다.

이 방법은 염화물 측정기의 전극 또는 센서를 Fresh콘크리트, 濾過液 및 블리딩수중에 삽입해서 간이적으로 신속히 염소이온농도를 측정하고, 콘크리트 배합조건의 단위수량으로부터 염화물 총량을 계산하며, 일본의 경우 관계기관의 기술 평가를 받아 콘크리트현장에서 간이시험에 사용되고 있는 개발제품 현황은 표 5와 같다.

위와 같은 염화물 측정기를 이용하는 경우 일반적으로 측정결과가 즉시 표현되는 장점이 있지만 콘크리트중의 각종 미량원소와 특수 혼화제(재) 사용등으로 인한 방해이온의 영향을 받기 쉽고 조작에 숙련된 기술과 주의를 요한다. 따라서, 사용기기가 방해이온의 영향을 어떻게 처리하는지를 반드시 점검하여야 하며 기기조작에 충분히 숙달되어 있어야 한다.

당사에서 구입하여 사용중인 표 5의 염분농도계 EM-250은 이온 전극법의 원리를 이용한 것으로 센서에 염소이온 전극을 부착하여 수용액중의 염소이온 농도를 측정한다.

이 염소이온 전극이 콘크리트내의 염소이온과 선택적으로 반응하여 시료액중의 염소이온 농도에 비례하여 표준전위와의 전위차가 발생된다.

따라서, 염소이온 농도가 다른 두가지 표준용액(본기기에서는 0.1% 및 0.5% NaCl 표준액)을 이용하여 표준전위와의 전위차를 구

2) 濃도가 같은 크롬酸銀 試驗紙法
重크롬酸銀(茶褐色)을 도포시킨 濾過紙를 투명한 plastic판에 부착시킨 것으로(그림 5).

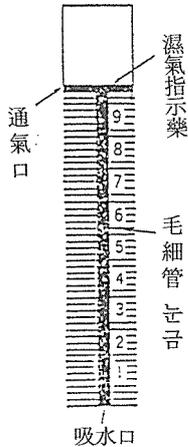


그림 5 염소이온 농도의 시험지

이 시험지의 하단을 일정시간(약 20분소요) 프레스콘크리트에 접촉시키면 Cl^- 이온을 포함한 블리딩수가 흡입상승하고 염소이온과 반응된 부분이 鹽化銀(白色)으로 된다. 이때 시험지의 白色部 높이는 블리딩수 중의 Cl^- 이온과 비례하므로 白色部 높이를 읽어서 간단히 염소이온 농도를 측정할 수 있다.

3. 3. 발명의 상세한 설명

본 발명은 굳지 않은 콘크리트 시료액의 채취 및 염화물 함유량의 측정장치와 그 방법에 관한 것이다.

더욱 상세하게는, 본 발명은 굳지 않은 콘크리트중의 염화물 함유량을 측정하기 위해 콘크리트의 시료액을 채취하는 장치와 채취한 시료액에서 염화물 함유량을 측정할 수 있는 장치가 일체로 결합되어 있는 장치에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 상기 장치를 이용하여 굳지 않은 콘크리트에서 염화물 측정용 시료액을 채취하고 채취한 시료액에서 염화물 함유량을 측정하는 방법에 관한 것이다.

일반적으로 철근콘크리트 속에 염화물이 유입되면 보강재인 철근 표면에 팽창성 부식이

발생하여 콘크리트 조직을 파괴시키므로 철근 콘크리트 구조물의 내구성에 치명적인 영향을 미친다. 따라서, 레디믹스 콘크리트 한국공업규격(KS F 4009-1991), 대한 토목학회 콘크리트 표준시방서 및 대한 건축학회 건축공사 표준시방서 등에서 콘크리트중의 염화물 총량을 엄격히 규제하고 있지만, 그 실시에는 현실적으로 어려운 점이 많았다.

염화물 측정을 위한 종래의 시료액 채취방법은 레디믹스 콘크리트 한국공업규격의 부속서 1에 규정되어 있으며, 굳지 않은 콘크리트의 블리딩수를 피펫으로 채취하든가, 5mm체를 이용하여 손으로 웨트 스크리닝(wet screening)한 모르타르를 원심분리하여 채취한 것을 여과시켜 시료액으로 하고 있다.

즉, 종래에 콘크리트의 염화물 측정용 시료액 채취공정은 묽은 배합의 콘크리트의 경우에, 콘크리트를 약 12ℓ 분취하여 뚜껑이 달린 시료용기(직경 26cm×높이 28cm)에 다져 넣고, 모세관 현상에 의해서 표면 위로 올라온 블리딩수를 10내지 30분 마다 피펫으로 채취한 후, 여과시킨 것을 시료액으로 하였다.

그러나, 이 방법에 의해 시료액을 채취하는 경우에는 1건 시험에 3내지 5시간 정도의 장시간이 소요되는 문제가 있었다.

된 배합 콘크리트의 경우에는, 블리딩수가 표면위로 올라오지 못하기 때문에 자연적인 방법으로는 블리딩수를 채취할 수 없었다. 그래서, 강제 방식인 원심분리 장치에 의해 시료액을 채취해야 하나, 직접 원심 분리하는 경우에는 원심분리 장치가 거대해지는 문제점이 있어 콘크리트를 약 5ℓ 분취하여 5mm체로 웨트 스크리닝한 모르타르를 원심 시료봉(직경 3cm×높이 10cm)에 다져 넣고 원심 분리시킨 다음에 원심분리액을 여과하여서 얻은 것을 시료액으로 사용하였다.

그러나, 이 방법은 원심분리장치가 무겁고 크기 때문에 현장 실험용으로는 부적합하였으며, 원심분리하는데 소요되는 시간이 약 40분정도로써 역시 장시간이 걸리는 문제가 있었다.

한편, 레디믹스 콘크리트 한국공업규격 「표시허가심사기준」의 염화물에 대한 검사횟수 규정이 해사를 사용하는 경우 레미콘 150m³출하시 마다 1회이상, 그 외의 잔골재를 사용하는 경우 1일 1회 이상 측정하도록 규정하고 있지만, 상기한 바와 같은 종래의 시료액 채취 방법으로는 하루에도 수천 m³씩 출하되는 레미콘 공장에 적용한다는 것은 현실적으로 상당히 어려운 점이 많았다.

이에 본 발명은 종래의 이와 같은 문제점을 해소시키기 위한 것으로서, 아직 굳지 않은 콘크리트에서 염화물 함유량을 측정하기 위한 시료액의 채취와 측정을 매우 신속하고도 간편하게 할 수 있는 장치를 제공하는 데 그 목적이 있는 것이다.

이와 같은 본 발명에 따른 장치와 이 장치를 이용한 방법을 이용하면, 콘크리트를 손으로 5mm의 체로 거르는 등의 웨트 스크리닝하는 공정을 생략할 수 있어 보다 간편하게 시료액을 채취할 수 있으며, 신속, 정확하게 염화물 함유량을 측정할 수 있게 된다. 즉 ① 묽은 배합 콘크리트나 된 배합 콘크리트에 상관없이 사용될 수 있으며, ② 시료액 추출과 여과공정이 일체화되어 있어 블리딩수에 의한 방법에 비해서는 1단계, 원심분리에 의한 방법에 비해

서는 3단계 작업공정이 단축되고, ③ 시료액 추출, 여과에 소요되는 시간은 콘크리트 종류에 관계없이 블리딩수에 의한 방법에 비해서는 1/60 내지 1/80배, 원심분리에 의한 방법에 비해서는 1/10내지 1/20배 정도 단축시킨 약 2내지 4분내에 완료가 가능하며, ④ 종래의 방법으로는 반복시험이 어려웠지만 본 발명은 콘크리트 시료량이 소량이어도 시험에 필요한 시료액이 충분히 채취되고, 단시간에 시험이 종료되므로 반복시험이 가능하다. ⑤ 또한, 종래의 염화물 측정방법은 기구가 복잡하고 시간이 많이 소요되므로 콘크리트 타설현장에서 실험하기 어렵지만 본 발명은 시료 채취장치, 적정기구 및 시약까지 일체화 되어 있어 휴대가 가능하여 콘크리트 타설 현장에서도 쉽게 실험할 수 있는 장치이다.

이와 같은 본 발명은 다음의 실시예에 의거 더욱 상세히 설명하면 3. 4절과 같다.

3. 4 성능 평가 실험

1) 사용재료

본 발명 장치의 성능 평가 실험을 위해서 사용된 시멘트, 골재 및 배합의 종류는 다음과 같다.

표 7 시멘트 특성

비중	Blaine (cm ² /g)	Flow (%)	응 결		안정도 (%)	압축강도(kg/cm ²)		
			초결 (분)	종결 (시:분)		3일	7일	28일
3.15	3250	109.1	195	6:25	0.1	215	283	350

표 8 골재특성

종류	최대크기 (mm)	비중	조립율	흡수율 (%)	씻기손실율 (%)	유기불순물 (%)	안정성
잔 골 재	5	2.59	2.8	1.08	1.7	0.15	2.4
굵은골재	25	2.63	6.6	1.50	—	—	—

2) 염화물량 측정 방법별 실용성 비교

표 9 측정 방법별 염화물량 측정결과

배합 종류	NaCl 첨가량 Cl ⁻ (%) W*wt%	Slump (cm)	본 발 명 장 치				Bleeding水 법				EM-250 장치		
			Cl ⁻ (g/m ³)		채 취 시 료	소 요 시 간	Cl ⁻ (g/m ³)		채 취 시 료	소 요 시 간	Cl ⁻ (g/m ³)		소 요 시 간
			평 균	편 차	(cc)	(분)	평 균	편 차	(cc)	(분)	평 균	편 차	(분)
#1	0	1.6	26	3	45	20	N.A.	-	-	-	23	3	10
	0.06		129	5	50	20	N.A.	-	-	-	117	17	10
	0.3		561	11	50	20	N.A.	-	-	-	513	50	10
#2	0	7.5	24	2	125	20	25	3	30	210	19	5	10
	0.06		133	7	120	20	139	6	45	240	124	21	10
	0.3		583	9	110	20	595	15	50	250	550	45	10
#3	0	14.5	21	1	170	20	23	4	80	150	15	3	10
	0.06		140	6	160	20	144	7	70	120	129	25	10
	0.3		615	14	180	20	611	21	75	150	576	38	10

- *1 배합조건 ; #1 : 된배합, W/C=40% S/A=40%, 단위수량=175kg/m³
 #2 : 보통배합, W/C=55%, S/A=42%, 단위수량=185kg/m³
 #3 : 묽은배합, W/C=70%, S/A=45%, 단위수량=195kg/m³

- *2 사용재료 ; 시멘트 : 동해 OPC
 사용수 : 수돗물
 NaCl : 1급시약

- *3 실험조건 ; 각 실험치는 3회 반복의 평균치임

<표 9>로 부터 각 측정 방법별 측정편차, 시료채취량 및 측정소요시간을 비교 검토하면 다음과 같다.

① 측정편차

- 본발명장치 ; Cl⁻이온 총량, 1-14g/m³
- Bleeding水 법 ; Cl⁻이온 총량, 3-21g/m³
- EM-250장치 ; Cl⁻이온 총량, 3-50g/m³

② 시료채취량

- 본발명장치 ; 된 배합에서도 약 50cc정도 채취할 수 있었으며, 보통 및 묽은 배합에서는 3~5분 정도의 단시간에 100cc이상 채취됨
- Bleeding水 법 ; 된 배합의 경우 시료채취가 불가능 하였으며, 2시간 동안에 보통배합에서는 50cc정도, 묽은 배합에서는 80cc정도 채취됨
- EM-250장치 ; 콘크리트에서 직접 염화물농도를 측정하므로 시료채취 불필요

③ 측정소요시간(시료채취에서 염화물농도 측정까지)

- 본발명장치 ; 배합종류에 관계없이 약 20분
- Bleeding水 법 ; 배합종류에 따라서 2~4시간
- EM-250장치 ; 배합종류에 관계없이 약 10분

3) 본발명장치에 의한 AgNO₃적정법 및 EM-250법에 의한 실험精度 비교

표 10 식염수의 Cl⁻이온농도(%) 측정결과

NaCl첨가량 Cl ⁻ (%) W* ¹⁰⁰ %	본발명장치에 의한 AgNO ₃ 적정							EM-250에 의한 측정								
	1	2	3	편 차	평균	변 동	이-평	1	2	3	4	편 차	평균	변 동	이-평	
증 류 수	0.001	0.001	0.001	-	0.001	-	-0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	-	0.001	-	-0.001
0.1	0.111	0.109	0.113	0.004	0.111	1.8	-0.011	0.131	0.131	0.135	0.140	0.009	0.134	3.2	-0.034	
0.3	0.315	0.312	0.313	0.003	0.313	0.5	-0.013	0.276	0.266	0.266	0.266	0.010	0.269	1.9	0.031	
0.5	0.496	0.496	0.496	-	0.496	-	0.004	0.433	0.450	0.486	0.486	0.053	0.464	5.7	0.036	

표 11 콘크리트 혼합수의 Cl⁻이온농도(%) 및 염화물총량(g/m³) 측정결과

Cl⁻이온농도(%)
염화물총량(g/m³)

NaCl첨가량 Cl ⁻ (%) W* ¹⁰⁰ %	본발명장치에 의한 AgNO ₃ 적정							EM-250에 의한 측정							
	1	2	3	편 차	평균	변 동	이-평	1	2	3	4	편 차	평균	변 동	이-평
혼 합 수	0.011	0.011	0.011	-	0.011	-	-	0.012	0.011	0.011	0.012	0.001	0.012	5.0	-
	20	20	20	-	20	-	-	23	21	21	23	2	22	5.3	-
0.1(0.111)	0.120	0.121	0.120	0.001	0.120	0.5	-0.009	0.093	0.093	0.085	0.085	0.008	0.089	5.2	0.022
	(213)	230	233	230	3	230	0.7	-17	179	179	163	163	16	171	5.4
0.3(0.311)	0.315	0.316	0.316	0.001	0.316	0.2	-0.005	0.312	0.297	0.286	0.286	0.026	0.295	4.2	0.016
	(597)	604	607	607	3	606	0.3	-10	599	570	549	549	50	567	4.2
0.5(0.511)	0.518	0.518	0.518	-	0.518	-	-0.007	0.525	0.505	0.505	0.525	0.020	0.515	2.2	-0.004
	(981)	994	994	994	-	994	-	-13	1008	970	970	1008	38	989	2.2

*1 배합조건 ; W/C=60%, S/A=43%, 단위수량=192kg/m³, AE감수제=C*0.15¹⁰⁰%

*2 실험조건 ; • 바탕시험에 소요된 AgNO₃량=0.05ml

• 시료액=25ml

• AgNO₃적정 및 EM-250사용시 동일한 시료액 사용

*3 ()안의 수치는 이론치임

*4 이-평=이론치-평균치임

<표 10, 11>로 부터

- 본 발명장치에 의한 질산은적정법은 실험정도가 매우 양호하였다.
- EM-250으로 측정하는 경우 정도가 다소 떨어지지만 염화물총량 측정치의 변동계수가 6%미만으로 현장에서 간이적으로 사용하는데는 상당히 우수한 장비로 판단된다.

4) 본 발명장치를 이용한 질산은적정법의 색도판정법

본 발명장치를 이용해서 시료를 채취하여 질산은적정을 하는 과정은 사진-1~2와 같다.

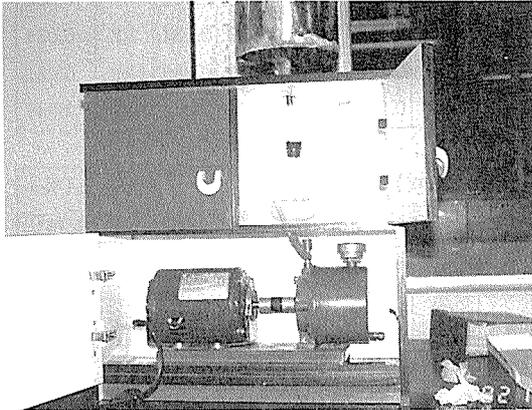


사진-1 본 발명장치로 질산은적용 시료액을 채취하는 광경



사진-2 채취한 시료로 질산은적정을 실시하는 광경
질산은적정 과정에서 시료의 색도가 변하는

과정을 보면 사진-3~4와 같다.

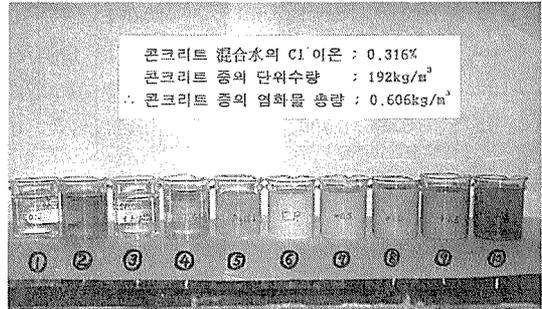


사진-3 각종 지시약 및 질산은 첨가량에 따라서 변색되는 과정

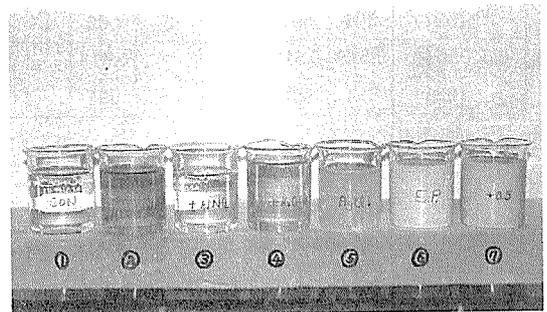


사진-4 AgCl 증말점(End Point)부근의 확대

사진-3~4는 Cl⁻이온 0.316%, 콘크리트 중의 염화물총량 606g/m³시료액에 대해서 AgNO₃로 적정을 한 경우로써 사진설명은 다음과 같다.

표 12 시료액 변색과정

시료 No.	시 료 액 처 리	비 고
①	사진-1의 본 발명장치에 의해서 유출한 콘크리트 혼합水	약간 노랑색
②	①번 시료액에 1% 페놀프탈레인 지시용액 5~6방울을 가한다.	붉은색
③	②번 시료액에 1 : 65HNO ₃ 용액을 ①번 시료액의 색이 나올때까지 서서히 가한다.	PH=7~8정도로 中和
④	③번 시료액에 10% 크롬산칼륨 지시약을 0.5~1.0ml정도 가한다.	진한 노랑색
⑤	④번 시료액에 0.1N AgNO ₃ 표준용액을 서서히 가하면 흰색의 AgCl이 생성되면서 노랑색 바탕의 흰색 시료액이 된다.	AgCl 침전완료
⑥	⑤번 시료액에 단 1방울의 AgNO ₃ 표준용액 과량첨가로 Ag ₂ CrO ₄ 가 생성되면서 흰 색바탕의 시료액에 붉은 색조가 보인다.	End Point(종말점)
⑦	⑥번 시료액에 AgNO ₃ 0.5ml 과량첨가로 흰색 바탕에 붉은 색조가 선명하다.	
⑧	⑥번 시료액에 AgNO ₃ 1.0ml 과량첨가로 흰색 바탕에 붉은 색조가 더욱 선명하다.	
⑨	⑥번 시료액에 AgNO ₃ 1.5ml 과량첨가로 흰색 바탕을 구분하기 어렵다.	
⑩	⑥번 시료액에 AgNO ₃ 多量 과량첨가로 흰색 바탕을 전혀 찾아볼 수 없다.	

표 13 소량의 AgNO₃를 과량첨가한 경우의 오차량 비교

시 료 No.	AgNO ₃ 소비량(ml)	Cl ⁻ 농도 (%)	염화물총량 (g/m ³)	편차(과량-EP) (g/m ³)	오차 (%)	비 고
⑥	22.3	0.316	606	-	-	종말점
⑦	22.8	0.323	620	13	2.1	
⑧	23.3	0.330	634	27	4.4	
⑨	23.8	0.337	647	40	6.6	

*. 단위수량=192kg/m³

<사진 4> 및 <표-13>으로부터 종말점 시료 ⑥번과 AgNO₃ 0.5ml 과량첨가된 ⑦번 시료와는 색도 차이가 뚜렷하므로 측정오차 2% 이내에서 종말점을 찾을 수 있다.

⑥번 시료액의 종말점에서 소비된 AgNO₃ 량이 22.3ml였으며, 시료액 ⑦~⑨번에 소량의 AgNO₃을 과량첨가하였을 경우 각각의 염화물농도와 염화물총량을 계산하여 오차량을 비교검토한 결과는 다음과 같다.

4. 결 론

콘크리트를 열화시키는 요인이 많지만 그 중에서도 염화물에 의한 피해가 가장 크기 때문에 각 관련기관에서는 염화물에 대한 총량을 엄격히 규제하고 있다.

따라서, 본고에서는 레미콘 생산현장에서 염화물 관리를 위해서 노력하고 있는 품질관리 기술자들에게 참고자료가 되도록

- 1) 각국의 염화물 관련 규격 및 시험방법
- 2) 염화물에 의한 철근 腐食機構
- 3) 철근 부식속도를 측정할 수 있는 실험식 등을 조사하였다.

한편, 염화물 총량규칙에 대한 엄격한 규정에 비해서 굳지 않은 콘크리트 중의 염화물을 측정하기 위한 시료액 채취가 어렵고

1회 측정에 3~5시간의 장시간이 소요되기 때문에 레디믹스 콘크리트 「표시허가 심사기준」의 「4. 제품의 품질」항목에 규정된 품질관리 의무규정을 현실적으로 준수 할 수 없다.

따라서, 본고에서는 위 품질관리 의무규정의 실천이 현실적으로 가능하고 현장 품질관리 기술자들이 쉽게 이용할 수 있도록

- 4) 신속·간편하게 염화물 측정용 시료액을 채취하고 염소이온 농도를 측정할 수 있는 장치를 개발(특허출원 제 92-19616)하였으며,
- 5) 본 발명장치에 의한 염화물 농도 측정법과 Bleeding수에 의한 측정법 및 簡易測定器인 EM-250에 의한 측정결과를 비교한 결과 소요시간 및 정확도 측면에서 우수한 결과를 얻었다.
- 6) 또한, 질산은 적정법에 의한 염소이온 농도를 쉽게 측정할 수 있도록 색도 판정 과정을 표준화 함으로써 염화물량

측정오차를 2%이내로 줄일 수 있었다.

5. 참고문헌

- 1) 콘크리트構造物の耐久性シリーズ 編集委員會; 鹽害(I), 技報堂出版, 1986年
- 2) 笠井芳夫; 콘크리트의試驗, 세멘트協會, pp. 79~80
- 3) YOSHIHIRO MASUDA 外 4人: 鹽化物を含んだ 콘크리트中の鐵筋腐食速度に關する研究, 日本建築學會構造系論文報告集, 1992, 3, pp. 19~27
- 4) J.A.GonZalez 外 3人: On the mechanism of steel corrosion in concrete, Magazine of Concrete Research, 1990. Mar., V. 42 No. 150 pp. 23~27
- 5) 李吉相著: 無機分析化學原論, 東明社, 1978

投稿를 환영합니다

「레미콘」誌는 讀者 여러분을 筆者로 招待합니다. 많은 投稿로서 本誌를 빛내주시기 바랍니다.

• 內 容

1. 레미콘工業 및 관련分野의 品質·技術研究
2. 經濟·經營 및 法律關係論文
3. 國內外業界消息, 動靜, 提言 등
4. 海外技術情報 및 論文翻譯

• 其 他

關聯寫眞, 圖表同封要望
掲載된 原稿는 協會所定の 稿料支給

• 原稿枚數

200字 原稿紙로 自由

• 提出處

韓國레미콘工業協會

• 原稿提出日

隨 時

서울 特別市 江南區 驛三2洞 726(아세아타워 6층)

TEL: 566-7162, FAX: 554-7420