

## 고농도 황산염 이온이 함께 존재하는 경우의 염소이온 침투특성에 관한 실험 연구

오병환<sup>1)</sup> · 정상희<sup>1a)</sup> · 강의영<sup>1)</sup> · 김지상<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>서울대학교 토목공학과 <sup>2)</sup>서경대학교 토목공학과

(2002년 2월 7일 원고접수, 2003년 3월 4일 심사완료)

### Experimental Study on Chloride Penetration into Concrete under Combined Exposure Conditions of Chlorides and High Concentrated Sulfates

Byung-Hwan Oh<sup>1)</sup>, Sang-Hwa Jung<sup>1)</sup>, Yi-Rong Jiang<sup>1)</sup>, and Jee-Sang Kim<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Dept. of Civil Engineering, Seoul National University, Seoul, 151-742, Korea

<sup>2)</sup> Dept. of Civil Engineering, Seokyeong University, Seoul, 136-704, Korea

(Received February 7, 2002, Accepted March 4, 2003)

#### ABSTRACT

Recently, the durability of concrete structures has received great attention as the number of sea-side structures, such as new airport, bridges, and nuclear power plants, increases continuously. In this regards, many studies have been done on the chloride attack in concrete structures. However, those studies were confined mostly to the single deterioration due to chloride only, although actual environment is rather of combined type. The purpose of the present study is, therefore, to explore the effects of combined deterioration due to chlorides and sulfates in concrete structures. To this end, comprehensive experimental program has been set up to observe the chloride penetration behavior for various test series. The test results indicate that the chloride penetration is more pronounced for the case of combined attack than the case of single chloride attack. The surface chloride content is found to increase with time and the diffusion coefficient for chloride is found to decrease with time. The prediction equations for surface chloride content and diffusion coefficient were proposed according to test results. The equations for chloride penetration considering the time-dependent diffusion coefficients and surface chlorides were also suggested. The present study allows more realistic assessment of durability for such concrete structures which are subjected to combined attacks of chlorides and high concentration sulfates but the future studies for combined environment will assure the precise assessment.

**Keyword :** chloride ion, sulfate ion, diffusion coefficient, chloride penetration

#### 1. 서 론

구조재료로서의 콘크리트의 중요성이 커지면서 콘크리트를 재료로 한 많은 구조물들이 건설되고 있다. 특히 근래에는 지하구조물이나 해양구조물, 하수처리구조물과 같이 열악한 환경에 노출되는 구조물의 건설이 점점 증가하고 있는 실정이다. 이러한 구조물들은 물리·화학적 요인 등에 의해서 시간이 경과함에 따라 성능저하 현상이 일어나게 되어 설계수명기간 동안 시설물 본래의 목적인 안전성과 가능성이 확보되기 어렵다. 특히 해양콘크리트 구조물의 경우 항상 염분과 접하고 있어 염소이온의 침투로 인한 성능저하가 우려되어 설계, 시공 및 유지관리의 각 단계에서 구조물의 내구성을 고려한 대응조치가 취해져야 한다.

이러한 이유로 인해 기존의 콘크리트 구조물의 설계에 있어서 설계자들은 대부분 재료의 강도특성에 주의를 기울여 왔으나 최근 들어 구조물의 수명예측을 위한 재료의 내구성에도 많은 연구가 수행되고 있으며 이러한 내구성을 고려해 설계된 콘크리트 구조물은 성능저하 현상에 대하여 저항력을 가지게 된다.

콘크리트 내부로 침투하는 염소이온에 의한 철근의 부식은 구조물의 성능저하를 유발하는 가장 중요한 요인으로 인식되면서 많은 연구자들에 의해 콘크리트 내부로의 염소이온 확산에 관한 연구가 이루어졌다<sup>4~13)</sup>. 그 중에서도 단일염소이온의 침투기구 및 철근의 부식임계농도와 관련된 실험 및 이론적인 연구에서는 많은 성과가 나타나고 있다. 그러나 현존하는 콘크리트 구조물의 경우 염소이온만이 존재하는 환경에 있는 경우는 드물고 실제로는 해수와 같이 여러 종류의 이온이 복합적으로 작용하는 경우가 대부분이며 해양과 인접한 지하의 경우에는 황산염

\* Corresponding author

Tel : 02-880-7357 Fax : 02-887-0349

E-mail : jsh2593@dreamwiz.com

등의 이온이 고농도로 농축된 경우도 있으므로 이러한 환경에 처한 콘크리트 구조물의 성능저하를 예측하기 위해서는 이들의 상호작용에 의한 영향을 구명해야 한다.

따라서, 본 연구에서는 염소이온 만이 존재하는 경우와 고농도의 황산염 이온과 염소이온이 동시에 존재하는 경우 콘크리트 내부로의 염소이온 확산과정을 비교·분석하여 황산염 이온의 존재에 의한 염소이온 침투특성에 대한 영향을 고찰하고자 하였다.

## 2. 실험개요

### 2.1 사용재료

본 실험에서는 국내 S사에서 생산된 1종 및 5종 시멘트 (비중 : 3.15)를 사용하였으며 플라이애시는 보령화력에서 생산된(비중 : 2.1) 것을 사용하였다. 또한, 골재는 비중 2.63, 조립율 6.7의 쇄석 굵은골재 및 비중 2.55, 조립율 2.6의 강사를 사용하였다. Table 1에는 사용된 시멘트 및 플라이애시의 화학조성이 나타나있다.

### 2.2 실험변수 및 배합

본 연구에서는 시멘트 종류 3종(1종, 5종, 플라이애시 20%혼입) 및 물/결합재 비 (0.38, 0.42)를 주요 실험변수로 선정하였으며, 1종 시멘트 이외에 5종 시멘트를 실험변수

Table 1 Chemical components of cement (%)

Cement type	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
Type 1	21.01	6.40	3.12	61.33	3.02
Type 5	22.37	3.87	4.67	62.77	2.54
Fly ash	61.75	23.97	4.81	3.41	0.82
Cement type	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	F-CaO	Ig.loss
Type 1	0.12	0.78	2.14	1.12	1.61
Type 5	0.09	0.54	1.75	0.57	1.40
Fly ash	0.50	1.11	0.66	-	2.97
Cement type	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>4</sub> AF	C <sub>3</sub> A	
Type 1	42	28	9	12	
Type 5	53	24	14	2	

Table 2 Mixture proportions for test series

Test series	Cement type	W/B	Cement kgf/m <sup>3</sup>	Fly ash kgf/m <sup>3</sup>	Water kgf/m <sup>3</sup>	Fine agg. kgf/m <sup>3</sup>	Coarse agg. kgf/m <sup>3</sup>
H1 FA00	I	0.38	450	-	171	621	1034
H5 FA00	V	0.38	450	-	171	621	1034
H5 FA20	V	0.38	360	90	171	609	1014
N5 FA00	V	0.42	405	-	170	636	1058

로 선정된 이유는 현재 우리 나라 원자력발전소 등의 건설에 5종 시멘트를 사용하고 있기 때문이다. 또한, 플라이애시의 경우 이미 국내 레미콘의 경우 상당량 실용화되어 있기 때문에 전체 시멘트량의 20%를 5종 시멘트에 혼입하여 실험을 수행하였다.

Table 2에는 이러한 실험변수와 배합설계 내용이 요약되어 있으며 본 배합의 목표 슬럼프는 15±2.5cm 목표 공기량은 4.5±1.5%이다. 또한, 혼화제로는 AE감수제를 시험배합을 통해 적절히 혼입하였다.

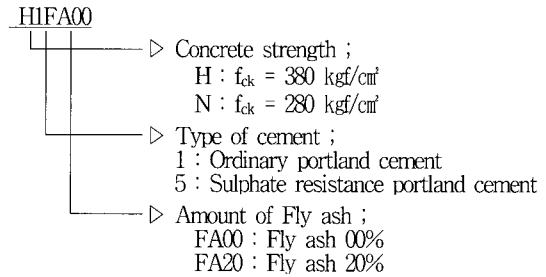


Fig. 1 Test series identification

### 2.3 실험방법

본 실험은 염소이온 및 황산염 이온이 복합적으로 작용하는 경우의 염소이온 확산특성을 규명하기 위해 5% NaCl용액과 5% NaCl 및 10% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 혼합용액에 대한 침지 실험을 실시하였으며 용액의 온도는 25°C로 유지하였다.

표준 시편으로는 길이 10cm, 직경10cm의 원주형 시편을 사용하였으며, 염소 이온의 일 방향 침투가 일어나도록 시편의 측면을 불투수성 에폭시로 코팅하였다. 또한, 침지 실험은 기존구조물의 건습반복 효과를 고려하기 위하여 1주일 용액침지와 1주일 기중노출을 반복하였다.

모든 실험시편은 28일간 수중양생 후 침지 실험을 수행하였으며, 침지시간(4주,12주,28주,52주) 및 표면으로부터의 깊이에 따른 산 가용성 및 수용성 염소이온 침투량을 분석하였다. 또한, 기존의 염소이온 확산모델 중 가장 널리 사용되는 1차원 염소이온 확산방정식인 식 (1)을 이용하여 침지실험으로부터 얻어지는 시간의존적인 염소이온 확산계수와 비교를 위해서 Tang & Nilsson<sup>3)</sup>에 의해 제안된 촉진 CTH 방법(CTH rapid method)으로 각 배합에 대하여 염소이온 확산계수를 측정하였다. 여기서, 전기적 촉진시험 방법인 CTH방법은 콘크리트를 통한 염소이온의 유효확산계수를 전기적인 방법으로 촉진하여 구할 수 있는 여러 가지 방법 중의 하나로 확산 셀을 이용한 자연 상태하의 유효확산계수를 구하는 방법에 의한 값과 동일한 결과를 나타내지는 않지만 빠른 시간 안에 구할 수 있으므로 염소이온 확산계수를 구하기 위해 현재 많이 사용

되고 있는 방법이다. Table 3에는 28일간 수중양생 후 재령 90일 전후에 구한 CTH 방법에 따른 염소이온 확산 계수가 나타나있다.

$$C(x, t) = C_i + (C_s - C_i) \cdot \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) \right] \quad (1)$$

여기서,  $C_s$ : 시간 t에서 콘크리트 표면의 염소이온 농도 (kgf/m<sup>3</sup>)

$C_i$ : 콘크리트 내부의 초기 염소이온농도(kgf/m<sup>3</sup>)

$C(x, t)$ : 시간 t, 거리 x에서의 염소이온농도(kgf/m<sup>3</sup>)

$\operatorname{erf}$ : 에러함수 (error function)

한편 채취된 시료로부터 산가용성 및 수용성 염소이온의 추출은 ASTM C1152-97 및 ASTM C1218-97에 제시된 방법을 따라서 시행하였다.

### 3. 실험결과 및 분석

#### 3.1 단일염소이온 확산실험

Table 3 Chloride diffusion coefficients by CTH method

Test series	DCTH ( $\times 10^{-12} \text{m}^2/\text{sec}$ )
H1FA00	5.2445
H5FA00	5.1465
H5FA20	1.6051
N5FA00	7.4280

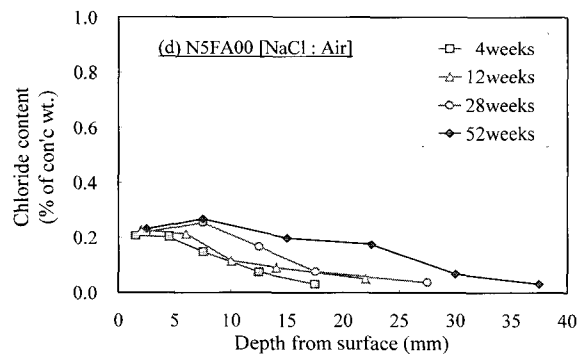
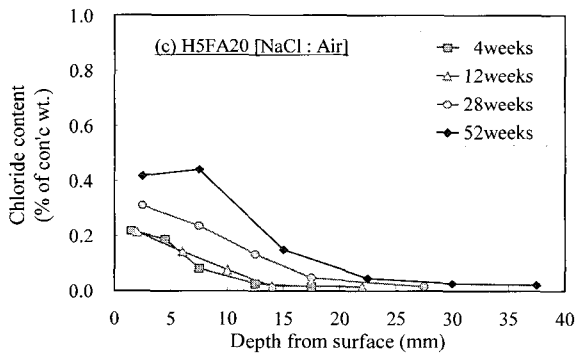
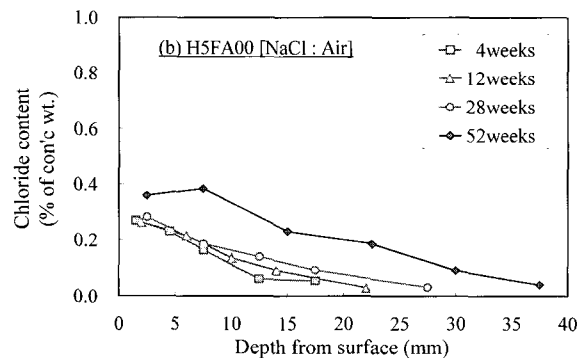
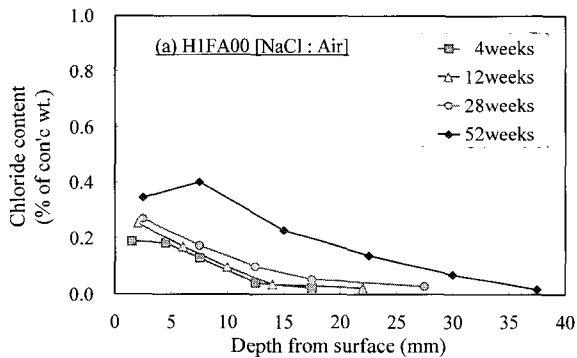


Fig. 2 Chloride profiles for various mixtures under cyclic one-week in chloride solution and one-week in dry condition

#### 3.1.1 깊이에 따른 염소이온 침투량

다음의 Fig. 2는 단일 염수침지 건습반복의 실험을 통해 얻은 각 배합별 4주, 12주, 28주, 52주에 측정된 산가용성 염소이온 침투량이다.

콘크리트 침지기간이 증가할수록 콘크리트 속으로 침투된 염소이온의 농도가 크게 나타났고, 반면에 깊이가 증가할수록 침투된 염소이온의 농도가 적은 것으로 나타났다. 그림2에서 보듯이 H1FA00과 H5FA00의 염소이온 침투경향이 매우 비슷하였으며, 이것은 염수 단일침지 건습반복시 염소이온 침투가 시멘트 종류에는 영향이 적은 것으로 나타나고 있다. 또한 H5FA20의 경우 H5FA00과 비교하여 얇은 콘크리트 깊이에서는 염소이온 침투량의 차이가 작았으나 깊이가 증가할수록 플라이애시를 혼입한 경우 침투량이 현저히 감소하였다.

#### 3.1.2 표면염소이온농도

Fig. 3은 앞에 제시된 염소이온 프로파일로부터 염소이온 확산모델식인 식 (1)을 이용한 선형회귀분석을 통하여 구한 단일 염수침지 건습반복시의 표면염소이온농도이다.

이 그래프를 통하여 표면염소이온의 농도는 시간에 따라 점차로 증가하는 경향을 나타냄을 알 수 있다. N5FA00의 경우가 표면염소이온농도의 증가율이 가장 완만했으며, H5FA20의 경우 28주에 표면염소이온 농도가 급격히 증가한 것을 알 수 있다. 또한, 52주에는 N5FA00을 제외한 나머지 배합의 경우 표면염소이온 농도가 유사한 값을 나타냈다. 이것은 공극 조직의 치밀한 정도에 따라 염소

이온 침투량이 작을수록 표면염소이온 농도는 증가하는 경향을 보이는 것으로 판단된다.

### 3.1.3 시간에 따른 염소이온 확산계수의 변화

Fig. 4는 시간에 따른 깊이별 염소이온 침투량으로부터 염소이온 확산모델식인 식 (1)을 이용한 선형회귀분석을 통하여 구한 염소이온 단일용액에 대한 염소이온 확산계수이다.

Fig. 4를 통하여 염소이온의 확산계수는 시간에 따라 감소하는 것을 알 수 있다. 확산계수는 침지 초기에는 급격히 감소하나 시간이 지날수록 점차로 완만해져서 28주 이후에는 거의 일정한 것을 알 수 있다. 이것은 재령초기에는 콘크리트 공극 구조가 치밀하지 못하지만 재령이 증

가할수록 수화반응에 따른 공극 구조가 치밀해지는 영향이 가장 큰 것으로 판단되며 이 밖에도 시간이 지날수록 염소이온의 침투가 비정상상태에서 정상상태로 변하는 경향을 보인 것으로 판단된다.

한편 시멘트 종류에 따른 염소이온 확산계수 영향을 살펴보면 5종 시멘트를 사용한 경우에 비해 1종 시멘트를 사용한 경우가 다소 낮게 나타나고 있으며, 플라이애시를 첨가한 경우 염소이온 확산계수가 가장 작게 나타났다.

## 3.2 황산염 작용시 염소이온 확산영향에 관한 실험

### 3.2.1 깊이에 따른 염소이온 침투량

Fig. 5는 염소이온 및 황산염 이온이 복합된 용액에 대

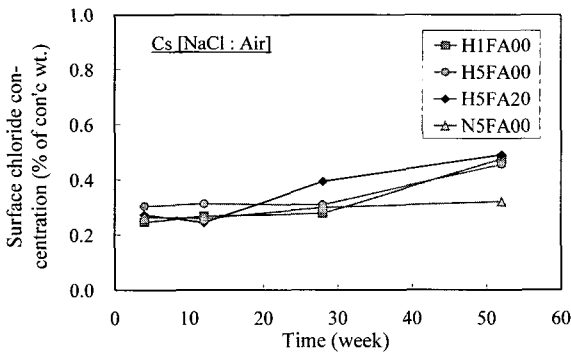


Fig. 3 Surface chloride concentrations under single condition

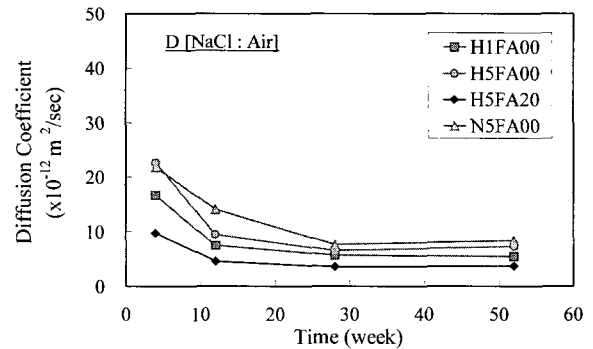


Fig. 4 Chloride diffusion coefficients under single condition

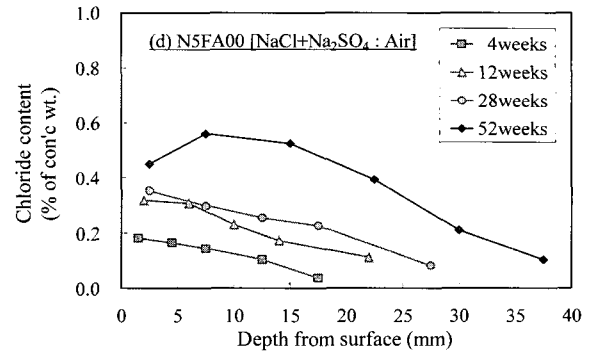
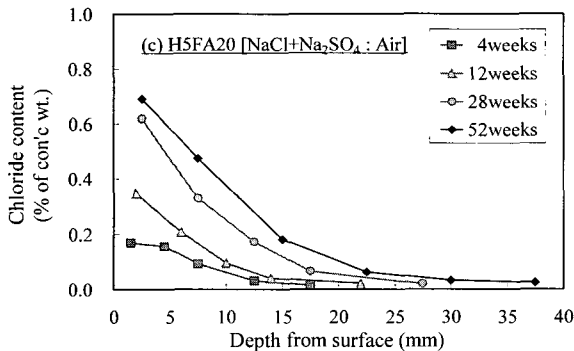
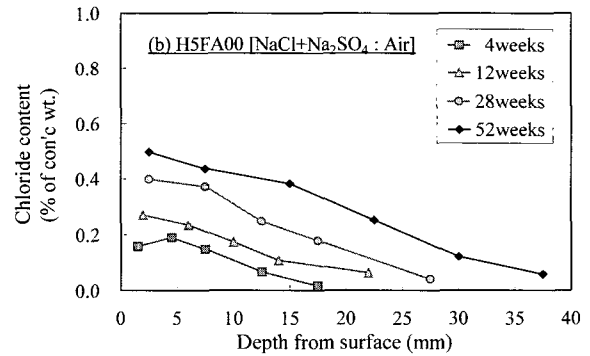
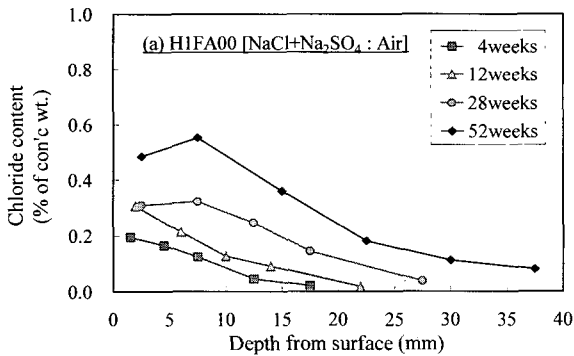


Fig. 5 Chloride profiles for various mixtures under cyclic one-week in chloride solution and one-week in carbonation condition

한 견습반복 실험을 통해 배합별로 4주, 12주, 28주, 52주에 측정된 산가용성 염소이온 침투량이다.

단일 염소이온 용액에 대해 침지한 경우와 마찬가지로 콘크리트 침지시간이 증가할수록 콘크리트 속으로 침투된 염소이온의 농도가 크게 나타났고, 반면에 깊이가 증가할수록 침투된 염소이온의 농도가 적은 것으로 나타났다. 그러나, 단일 염소이온 용액에 침지한 경우의 염소이온 침투량과 비교해보면 황산염 이온이 복합된 용액에 침지한 경우에 12주까지는 서로간에 염소이온 침투 정도가 큰 차이를 보이지 않고 있으나 28주 후부터는 황산염 이온이 복합된 경우 콘크리트 중으로의 염소이온 침투 정도가 현저히 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 28주 정도에 황산염 이온에 의한 표면부 성능저하가 급격히 진행된 때문으로 판단된다.

한편, H5FA00 배합과 H1FA00 배합은 염소이온 침투량이 거의 동일한 반면에 H5FA20의 경우 깊이에 따른 염소이온 침투량이 현저히 감소하는 것을 알 수 있다. 이로부터 플라이애시를 혼입하는 경우 공극구조의 치밀화에 따른 효과로 염소이온의 침투에 대한 저항성과 함께 황산염에 의한 성능저하에도 많은 효과가 기대된다고 판단된다.

### 3.2.2 표면염소이온농도

Fig. 6은 앞에 제시된 염소이온 프로파일로부터 염소이온 확산모델식인 식 (1)을 이용한 선형회귀분석을 통하여 구한 복합용액 침지 견습반복시의 표면염소이온농도이다.

Fig. 6을 보면 표면염소이온의 농도는 시간에 따라 점차로 증가하는 경향을 나타냄을 알 수 있다. 단일 염소이온 용액의 경우와 비교해 보면 복합용액 침지시 표면염소이온 농도가 큰 것을 알 수 있으며, 이것은 황산염이 콘크리트 수화물인  $C_3A$ 와 반응하는 과정에서 에트링가이트와 같은 팽창성 산물을 생성하여 콘크리트 표면부 균열을 유도하여 외부염소이온의 표면부 침투를 촉진하게 한 것으로 보인다<sup>1,2)</sup>. 본 연구의 경우 에트링가이트의 생성을 확

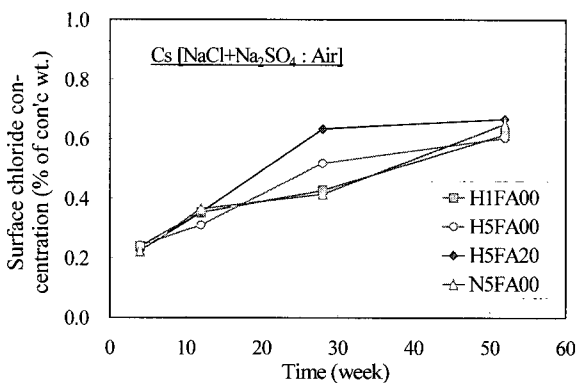


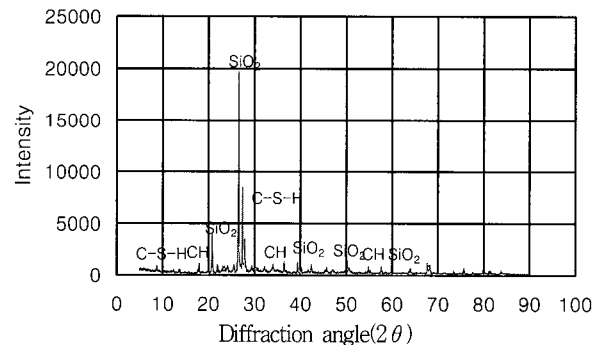
Fig. 6 Surface chloride concentrations under combined condition

인하기 위해 실험시작 후 5주째 XRD분석을 실시하였으며, 침지 15주에서는 화학분석에 의해 깊이별  $SO_3$  이온량을 검출하여  $SO_4$  이온의 침투여부를 분석하였다. 그림 7에는 XRD분석 결과가 나타나있으며, Table 4에는 화학분석 결과가 제시되어있다. Fig. 7 및 Table 4에서 볼 수 있는 것처럼 5주 후의 XRD분석에서는 에트링가이트 생성이 작아 명확히 나타나지 않으나, 15주의 화학분석에서는 0.5~1.3 %의  $SO_3$  이온량이 검출되어 에트링가이트가 생성되었다는 것을 간접적으로 알 수 있다. 또한, 황산염 단일 및 복합용액 침지의 경우 28주정도 경과하면서 표면박리가 발생하는 것이 관찰되었다.

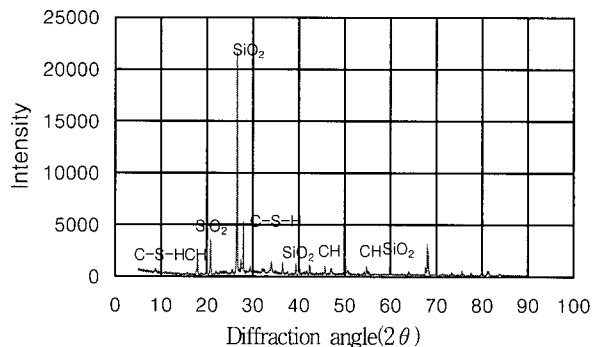
### 3.2.3 시간에 따른 염소이온 확산계수의 변화

그림 8은 염소이온과 황산염이온이 복합된 용액에 대한 견습반복 침지 실험에 대해 식(1)을 이용한 선형회귀분석을 통하여 구한 시간에 따른 염소이온 확산계수의 변화를 보여주고 있다.

그림 8을 통해 염소이온 단일용액에 대한 침지와 마찬가지로 복합용액 침지에서도 염소이온의 확산계수는 시간에 따라 감소하는 것을 알 수 있다. 이 경우 확산계수는



(a) Sulfate solution



(b) Chloride + sulfate solution

Fig. 7 XRD analysis of H5-FA00 specimens after 5 weeks exposure (0~2 mm)

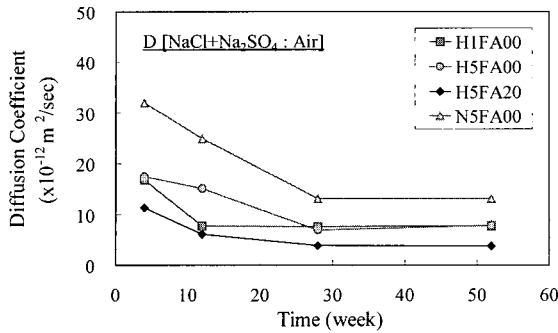


Fig. 8 Chloride diffusion coefficients under combined condition

시간이 지날수록 점차로 완만해져서 28주 이후에는 거의 일정한 값을 나타내고 있으며, 단일 용액에 대한 침지 시와 비교하면 N5FA00의 경우 염소이온 확산계수가 매우 크게 나타나고 있다. 또한, H배합의 경우 두 가지 용액에 대한 염소이온 확산계수가 큰 차이를 보이지 않으나 28주 이후의 경우 단일 염소이온의 경우와 다르게 H1FA00 배합에 대한 염소이온 확산계수가 H5FA00배합에 대한 염소이온 확산계수와 거의 동일한 것을 알 수 있다. 이것은 5종 시멘트를 사용한 콘크리트의 경우 1종 시멘트를 사용한 콘크리트에 비해 상대적으로 고농도의 황산염 용액에 대한 저항능력이 큰 것을 보여준다고 판단된다. 그러나, 5종 시멘트를 사용한 경우에도 N배합의 경우 두 가지 침지 조건에 따른 염소이온 확산계수 차이가 큰 것으로 보아 시멘트 종류에 따른 황산염 저항성은 물/시멘트 비에 따른 공극구조의 치밀성에 의한 영향보다 효과가 미미한 것으로 판단되며 오히려 플라야에서 혼입에 의한 황산염 저항성은 상당히 큰 것으로 판단된다.

### 3.3 시간에 따른 염소이온 확산모델식의 도출

#### 3.3.1 시간에 따른 표면염소이온 농도 및 염소이온 확산계수 (Cs(t) & D(t))

3.2절에서 알 수 있는 것처럼 표면염소이온 농도 및 염소이온 확산계수는 시간에 따라 변화하므로 식(1)을 이용하여 장기적인 염소이온 침투량을 예측하기 위해서는 상수로 가정하고 있는 표면염소이온 농도 및 염소이온 확산계수를 시간에 따른 함수로 표현하는 것이 적절하다고 판단된다.

따라서, 본 연구에서는 Costa가 제안한 방법에 의거하여 본 연구에서 수행한 축진실험의 결과로부터 시간에 따른 표면염소이온 농도 및 염소이온 확산계수 식을 도출하였다.

Costa 등은 표면염소이온 농도 및 염소이온 확산계수를 각각 식(2) 및 식(3)과 같은 형태로 시간에 따른 함수로

Table 4 SO<sub>3</sub> contents after 15 weeks exposure

Test series	Depth	SO <sub>3</sub> contents (%/conc. wt.)	
		Sulfate solution	Chloride + sulfate solution
H1-FA00	0~2mm	1.01	1.18
H1-FA00	2~4mm	1.06	0.78
H1-FA00	4~12mm	0.86	0.91
H5-FA00	0~2mm	1.28	0.80
H5-FA00	2~4mm	0.83	0.30
H5-FA00	4~14mm	0.76	0.48
H5-FA20	0~2mm	1.27	0.88
H5-FA20	2~4mm	0.79	0.40
H5-FA20	4~15mm	0.58	0.52
N5-FA00	0~2mm	1.24	1.03

Table 5 C<sub>1</sub>, n, D<sub>1</sub>, m for single condition

Test series	C <sub>1</sub> (% of con'c wt.)	n	R <sup>2</sup>
H1FA00	0.3923	0.2165	0.6453
H5FA00	0.3941	0.1262	0.5207
H5FA20	0.4485	0.2470	0.7211
N5FA00	0.3127	0.0814	0.7754
Test series	D (×10 <sup>-12</sup> m <sup>2</sup> /sec)	m	R <sup>2</sup>
H1FA00	4.7028	0.4430	0.9007
H5FA00	5.8136	0.4687	0.8470
H5FA20	3.1324	0.3886	0.8566
N5FA00	7.2915	0.4171	0.9063

표현할 수 있다고 제안하였다<sup>13)</sup>.

$$C_s(t) = C_1 t^n \quad (2)$$

식(2)에서 Cs(t)는 시간 t후의 표면염소이온농도이고 C1은 만약 t가 년 단위로 표현된다면 1년 후의 표면염소이온농도로서 각각의 단위는 kgf/m<sup>3</sup>이며 n은 실험적으로 결정되는 계수이다. 한편 염소이온 확산계수의 경우도 동일한 형태로 가정한다.

$$D(t) = D_1 t^{-m} \quad (3)$$

식(3)에서 D(t)는 시간 t 후의 염소이온확산계수이고 D1은 1년 후의 염소이온확산계수로서 각각의 단위는 m<sup>2</sup>/s이며 m은 실험적으로 결정되는 계수이다.

식(2) 및 식(3)에서 C1, n 및 D1, m은 각각 식(2) 및 식(3)을 시간에 따른 표면염소이온 농도 변화 자료 및 시간에 따른 확산계수 변화 자료에 적용시키면 얻을 수 있는 계수이며 본 실험의 경우에는 Fig. 3, 4 및 Fig. 6, 7에 나타난 실험결과에 대한 상관분석을 실시하여 얻을 수 있다.

Table 6  $C_i$ ,  $n$ ,  $D_1$ ,  $m$  for combined condition

Test series	$C_i$ (% of con'c wt.)	$n$	$R^2$
H1FA00	0.5798	0.3489	0.9746
H5FA00	0.6075	0.3762	0.9584
H5FA20	0.7281	0.4560	0.9609
N5FA00	0.6043	0.3866	0.9512
Test series	$D_1$ ( $10^{-12}$ m <sup>2</sup> /sec)	$m$	$R^2$
H1FA00	6.6271	0.2950	0.7028
H5FA00	7.0875	0.3739	0.8120
H5FA20	3.2603	0.4593	0.9525
N5FA00	12.218	0.3896	0.9119

Table 7 Chloride diffusion equations for various conditions

Series	Chloride diffusion equation
H1FA00	$C(x, t) = 0.3923 t^{0.2165} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{24.36 t^{0.2785}} \right) \right]$
H5FA00	$C(x, t) = 0.3941 t^{0.1262} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{27.08 t^{0.2657}} \right) \right]$
H5FA20	$C(x, t) = 0.4485 t^{0.2470} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{19.88 t^{0.3057}} \right) \right]$
N5FA00	$C(x, t) = 0.3127 t^{0.0814} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{30.33 t^{0.2915}} \right) \right]$
Series	Chloride diffusion equation
H1FA00	$C(x, t) = 0.5798 t^{0.3489} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{28.91 t^{0.3525}} \right) \right]$
H5FA00	$C(x, t) = 0.6075 t^{0.3762} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{29.90 t^{0.3131}} \right) \right]$
H5FA20	$C(x, t) = 0.7281 t^{0.4560} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{20.28 t^{0.2704}} \right) \right]$
N5FA00	$C(x, t) = 0.6043 t^{0.3866} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{39.26 t^{0.3052}} \right) \right]$

Table 5에는 염소이온 단일용액 침지실험 결과에 따른 계수들이 정리되어 있으며, Table 6에는 염소이온 및 황산염 이온 복합용액 침지에 따른 계수들이 나타나있다.

### 3.3.2 촉진실험에 따른 염소이온 확산모델식

시간에 따른 표면염소이온 농도 및 염소이온 확산계수를 표현한 식(2) 및 식(3)을 식(1)에 대입하고 콘크리트 내부의 초기염소이온농도가 없는 경우를 가정하면 ( $C_i=0$ ) 식(1)은 다음과 같이 된다.

$$C(x, t) = C_1 t^n \cdot \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_1 \cdot t^{1-m}}} \right) \right] \quad (4)$$

식(4)에 3.3.1절에서 구한 각 노출환경별, 콘크리트 배합별 표면염소이온농도 및 염소이온확산계수의 계수들을 적용하면 Table 7과 같은 염소이온의 확산모델식을 얻을 수 있으며 여기에서  $x$ 는 mm,  $t$ 는 year,  $D_1$ 은 mm<sup>2</sup>/year의 단위가 사용되었다.

## 3.4 제안된 확산 식과 기존 연구와의 비교

### 3.4.1 촉진 CTH 확산계수와 비교

염소이온의 확산계수를 측정하는 방법은 여러 가지가 있을 수 있으나 그 간편성으로 인해 현재 가장 널리 사용되어지고 있는 방법이 Tang & Nilsson<sup>3)</sup>에 의해 제안된 촉진 CTH 방법 (CTH rapid method)으로 본 연구에서도 각 배합별로 촉진 CTH 방법을 사용해 확산계수를 측정하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

Fig. 9는 촉진 CTH 방법으로 얻어진 염소이온확산계수를 염소이온의 확산모델인 식(1)에 적용하여 얻어진 깊이별 염소이온 침투량과 Table 6에서 제안한 염소이온의 확산식 중 N5FA00 배합에 대한 깊이별 염소이온 침투량을 1년과 10년의 시점에서 비교한 것이다.

비교를 명확히 하기 위해서 각 노출환경별로 실험식과 CTH 방법의 표면염소이온의 농도는 같게 설정하였으며, 그림에서도 알 수 있듯이 1년의 시점에서는 본 연구결과와 어느 정도 유사한 결과를 보이고 있으나 10년의 시점에서는 많은 차이가 나타남을 발견할 수 있다. 실제 철근이 묻힌 깊이를 50mm라 가정할 때 1년 시점에서는 단일

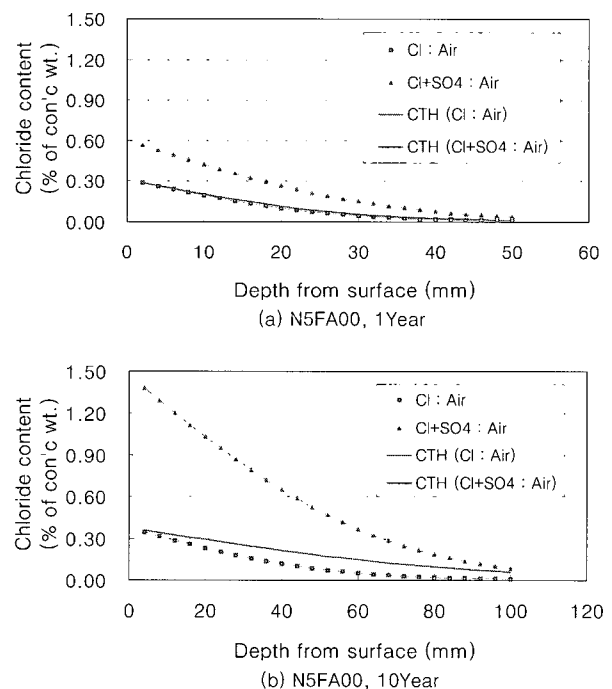


Fig. 9 Comparison of chloride penetration with profiles using CTH method for N5FA00

염소이온 용액에 대한 침지의 경우 약 30%의 오차가 발생한 반면, 10년 시점에서는 CTH 방법으로 측정된 확산계수를 사용했을 때 약 180%의 오차가 발생하였다. 하지만, 본 연구의 경우 고농도의 염소이온 및 황산염 이온 용액에 대한 촉진실험을 수행하였으므로 본 연구에 따라 제안된 확산계수식 또한 자연상태에 있는 구조물에 대한 정확한 예측이 가능한 것은 아니라고 판단되며 단지 CTH 방법으로 측정된 확산계수를 사용한 경우보다 장기적인 염소이온의 침투량을 예측하는데 다소 오차가 감소할 것이라고 판단된다.

### 3.4.2 기존 측정 Data와의 비교

Costa와 Appleton<sup>12)</sup>은 실제 해안에서의 3~5년간의 실험을 통해 노출조건에 따른 3가지 콘크리트 배합에 대해 염소이온 침투량을 측정하였다.

Fig. 10은 본 연구를 통해서 얻어진 시간에 따라 변화하는 확산계수와 촉진 CTH 방법으로 얻어진 고정된 확산계수 그리고 Costa가 해안가에서 실험을 통해 측정한 값을 가지고 1년과 5년의 시점에서의 염소이온 침투량을 예측하여 비교한 것이다.

여기서 비교를 위해서 본 실험의 배합변수 중 Costa의 C2 배합의 물-시멘트비와 비교적 일치하는 H1FA00을 사용하였으며 Costa의 노출조건은 본 연구와 유사한 Splash zone에서의 값이다.

비교를 명확히 하기 위해서 본 연구의 실험식과 CTH

측정방법 그리고 Costa의 경우 표면염소이온의 농도는 같게 설정하였다. Fig. 9에서 알 수 있는 것처럼 1년의 시점에서는 각 경우별 차이가 적으나 5년 경과에서는 염소이온 침투량에 많은 차이가 나타나고 있다. 실제 철근이 50mm에 묻혀있다고 가정하고 1년과 5년 시점에서 각 실험값과 측정값의 오차를 비교하여 Table 8에 나타내었다.

3.4.1절에서 살펴본 것처럼 CTH법에 의한 유효확산계수를 사용할 경우 단기간에는 실제 측정결과와 비교하여 오차가 크지 않으나 장기간의 염소이온 침투량 예측에서는 다소 오차가 커지고 있음을 알 수 있다. 그러나, 염소이온 단일용액의 경우도 염소이온 침투량에 대한 실측결과와는 많은 차이를 나타내고 있으며 이것은 실측 구조물의 배합과 본 실험에 사용한 배합의 차이에 따른 영향이 클 것으로 판단된다. 한편, 본 연구에서 염소이온 및 황산염 이온 복합용액에 대한 침지실험으로부터 도출된 염소이온 확산계수를 사용하여 염소이온 침투량을 예측한 결과가 Costa의 실험값과 가장 유사한 결과를 보이는 것은 실제 해수의 경우도 염소이온(해수중 약 27%) 이외에 소량의 황산염 이온(해수중 약 4%)이 존재하므로 이에 의한 복합작용의 결과라고 볼 수도 있다. 염소이온 침투에 의한 성능저하가 우려되는 구조물에 대한 장기적인 염소이온 침투량을 예측하는 경우 전기적인 촉진시험에 따른 일정한 염소이온 확산계수의 사용보다는 고농도의 염소이온 용액에 대한 촉진실험을 수행하여 시간에 따른 확산계수식을 도출하는 것이 훨씬 효과적인 방법이라고 판단되며, 가능한 복합열화 환경에 대한 고려가 필요하다고 사료된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 여러 가지 열악한 환경에 노출되어 있는 콘크리트 구조물의 성능저하 현상 중 철근 부식에 큰 영향을 주는 염소이온의 침투특성을 고찰하였다. 특히, 단일 염소이온이 존재하는 경우와 함께 고농도 황산염 이온이 존재하는 경우에 대한 염소이온 침투특성을 고찰하였다. 또한 실제구조물의 건습이 반복되는 효과를 고려하기 위하여 1주일 단위의 건습을 반복하여 실험을 수행하였다. 본 연구를 통하여 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

1) 콘크리트 중으로의 염소이온 침투량의 경우 12주까지

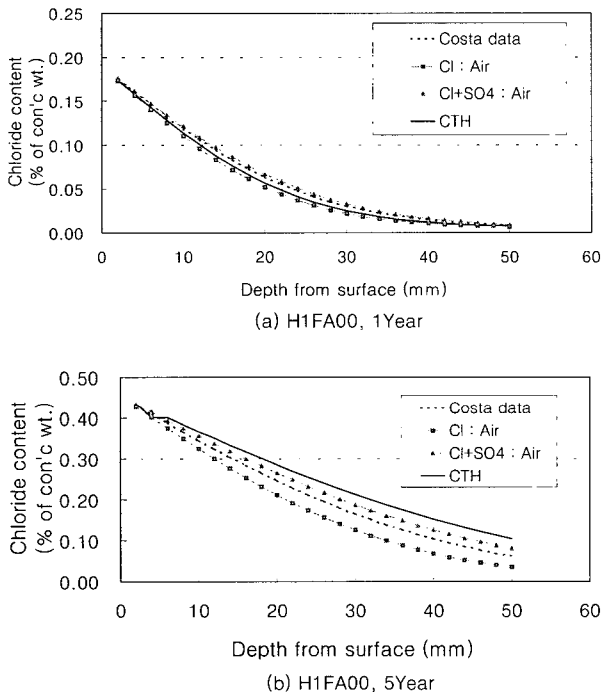


Fig. 10 Comparison of chloride penetration with profiles using CTH method and Costa test data for H1FA00

Table 8 Comparison of chloride penetration under various test conditions at 50mm depth

Exposure condition	1 year (% of con'c wt.)	Error (%)	5 year (% of con'c wt.)	Error (%)
Costa test	0.00893	0	0.06181	0
Chloride solution	0.00690	-22.7	0.03525	-43.0
Combined solution	0.00950	6.4	0.08045	30.2
CTH method	0.00793	-11.2	0.10477	69.5



는 황산염 이온이 존재하는 경우와 단일 염소이온 용액에 침지한 경우가 큰 차이를 보이지 않았으나 28주 이후에는 황산염 이온이 존재하는 경우 염소이온 침투량이 크게 나타났다. 이것은 28주 이후에 황산염에 의한 표면부 성능저하가 염소이온 침투에 영향을 미칠 정도로 발현된 것으로 판단되며 이로부터 황산염 이온이 존재하는 경우 이에 의한 표면부 팽창 및 균열 등이 발생할 경우 표면부 성능저하 이외에 염소이온 침투 등에 의한 철근부식 등에도 영향을 줄 수 있음을 알 수 있다.

- 2) 염소 이온 단일 용액에 대한 침지시 1종 시멘트를 사용한 경우가 5종 시멘트를 사용한 콘크리트에 비해 다소 낮은 염소이온 침투량을 나타냈으며, 황산염 이온이 염소 이온과 동시에 작용하는 경우에는 두 종류 시멘트를 사용한 콘크리트의 경우 염소 이온 침투량이 유사하였다. 그러나, 이러한 시멘트 종류 및 침지조건에 따른 차이는 크지 않았으며, 플라이애시를 혼입한 배합의 경우가 콘크리트 내의 염소이온 침투를 억제하는데 큰 효과가 있는 것으로 판단된다.
- 3) 표면염소이온 농도 및 염소이온 확산계수는 시간에 따라 변화하므로 장기적인 염소이온 침투량 예측시 이를 반영하는 것이 필요하다. 이를 위해 본 연구에서는 Costa가 제안한 식을 실험결과에 적용하여 표면염소이온 농도와 염소이온 확산계수의 시간의존성을 고려한 염소이온 침투량 예측식을 제안하였다.
- 4) 본 연구에서 제안한 염소이온 침투량 예측식을 이용하여 전기적인 촉진실험에 의한 확산계수 값을 이용한 염소이온 침투량 및 실측실험 값과 비교·검토한 결과 시간에 따라 변하는 염소이온 확산계수 식을 사용하는 것이 효과적임을 알 수 있었다. 그러나, 실 구조물에 적용하여 정확한 염소이온 침투량을 예측하기 위해서는 구조물이 처해있는 복합적인 환경을 고려한 좀 더 장기적이고 다양한 폭로 실험에 의한 결과가 필요하다고 사료된다.

### 참고문헌

1. 박영식, 서진국, 이재훈, 신영식, "황산염의 침해를 받는 고강도 콘크리트의 강도특성과 물성변화", 콘크리트학회 논문집, 제10권 5호, 1998. 10, pp.117-128.
2. 오병환 외, 원전격납건물 구조재료의 열화실험 및 열화 모델개발, 한국원자력연구소, 2001. 3.
3. L. Tang and L. O. Nilsson, "Rapid determination of the chloride diffusivity in concrete by applying an electrical field," *ACI Material Journal*, 1992, pp.49-53.
4. K. C. Liam, S. K. Roy and D. O. Northwood, "Chloride ingress measurements and corrosion potential mapping study of a 24-year-old reinforced concrete jetty structure in a tropical marine environment," *Magazine of Concrete Research*, 1992, 44, No 160, September, pp.205-215.
5. O. S. B Al-Amoudi and M. Maslehuddin, "Role of chloride ions on expansion and strength reduction in plain and blended cements in sulfate environments," *Construction and Building Materials*, Vol. 9, No. 1, 1995, pp.25-33.
6. J. Kropp and H. K Hilsdorf, "Performance Criteria for Concrete Durability," Rilem report 12, E & FN Spon, London, 1995.
7. M. Thomas, "Chloride thresholds in marine concrete," *Cement and Concrete Research*, Vol. 26, No. 4, 1996, pp.513-519.
8. A. Sarja and E. Vesikari, "Durability Design of Concrete Structures," E & FN SPON, 1996.
9. ASTM C1152-97, "Standard test method for acid-soluble chloride in mortar and concrete," 1997.
10. A. Konin, R. Francois and G. Arliguie, "Penetration of chlorides in relation to the microcracking state into reinforced ordinary and high strength concrete," *Materials and Structures*, vol. 31, 1998. 6, pp.310-316.
11. P. Sandberg, L. Tang, and A. Andersen, "Recurrent studies of chloride ingress in uncracked marine concrete at various exposure times and elevations," *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, No. 10, 1998, pp.1489-1503.
12. A. Costa and J. Appleton, "Chloride penetration into concrete in marine environment - Part I : Main parameters affecting chloride penetration," *Materials and Structures*, Vol. 32, May 1999, pp.252-259.
13. A. Costa and J. Appleton, "Chloride penetration into concrete in marine environment - Part II : Prediction of long term chloride penetration," *Materials and Structures*, Vol. 32, June 1999, pp.354-359.

---

## 요 약

최근 영종도신공항, 서해대교, 원자력발전소 등 열악한 환경에 노출되는 구조물들의 건설이 증가되면서 구조물의 내구성 확보에 관한 관심이 커지고 있는 실정이다. 특히 철근부식과 관련하여 콘크리트 구조물의 성능저하에 가장 큰 영향을 미치는 염해에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 그 동안 주로 염소이온 단일염화에 대한 연구는 많았으나 염소이온과 황산염 등이 복합으로 작용하는 경우 등 복합염화에 대한 연구는 찾아보기 어려운 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 이러한 단일염소이온 만이 아니라 염소이온과 황산염 이온이 복합된 환경하에서 콘크리트 구조물의 성능저하 현상을 규명하고 이들의 상호영향을 연구하는데 목적을 두고 두 가지 경우에 대한 실험을 수행하였다.

단일 염소이온이 존재하는 경우보다 황산염 이온이 동시에 작용하는 경우 염소이온 침투량이 증가하였으며, 모든 조건에서 표면염소이온의 농도는 시간에 따라 증가하고 반면에 확산계수는 시간에 따라 감소하는 경향을 나타냈다. 또한 플라이애시를 사용한 경우 모든 배합과 노출환경에서 확산계수가 줄어드는 것으로 나타났다. 본 연구에서는 실험결과에 따라 표면염소이온의 농도와 확산계수의 시간의존성을 예측하는 식을 제시하였으며, 이들의 영향을 고려한 염소이온 침투 예측식을 제시하였다.

본 연구의 결과는 해수 등과 같이 염소이온 및 황산염 이온이 복합 작용하는 경우 장기적인 염소이온 침투량을 예측하는 데 참고자료가 될 것으로 사료되며, 정확한 예측을 위해서는 이를 통한 진전된 복합환경하의 연구가 필요하다.

**핵심용어** : 염소이온, 황산염이온, 염소이온확산계수, 염소이온침투

---