

경화된 콘크리트의 상태에 따른 염화물 확산특성 비교

임영문[†] · 양은익* · 민석홍**

강릉대학교 산업공학과 · *강릉대학교 토목공학과 · **강릉대학교 금속공학과
(2004. 4. 9. 접수 / 2004. 8. 17. 채택)

Comparison of Diffusion Characteristic of Chloride According to the Condition of Hardened Concrete

Young-Moon Leem[†] · Eun-Ik Yang* · Seok-Hong Min**

Department of Industrial Engineering, Kangnung National University

*Department of Civil Engineering, Kangnung National University

**Department of Material Engineering, Kangnung National University

(Received April 9, 2004 / Accepted August 17, 2004)

Abstract : Most reinforcements in concrete are constructed by steel. Corrosion of reinforcement is the main cause of damage and early failure of reinforced concrete structures. The corrosion is mainly progressed by the chloride ingress. In general, chloride in concrete can be discriminated by two components, total chloride and free chloride. This paper provides a testing method on the coefficient of chloride diffusion in concrete and the relationship between total chloride and free chloride in concrete for the composition of predicting model on diffusion rate of chloride. In order to complete this predicting model, this study will use chloride penetration characteristic, diffusion coefficient, and experiment of color change on silver nitrate solution. This predicting model is going to help that grasp special quality on salt content inclusion of concrete structure that is exposed in chloride environment. Accurate predicting model can be effectively used not only in selecting of repair time but also in preventing from various deteriorations.

Key Words : corrosion, total chloride, free chloride, diffusion coefficient, predicting model

1. 서 론

철근 콘크리트 구조물은 시간이 지남에 따라 철근에 부식이 진행되어 철근 자체의 부피 팽창을 야기시켜 발생하는 팽창압으로 인해 주위에 미세 균열이 발생하여 구조물의 내구성을 감소시킨다. 이러한 철근 부식은 철근의 부동태 피막을 파괴시키는 염화물이 콘크리트 내부로 침투하여 발생한다. 여러 나라^{2,3,8,10-12)}에서 콘크리트 내염특성에 관한 많은 연구가 진행되고 있고, 최근 국내에서도 해양 콘크리트 구조물의 건설과 제설염 사용의 증가로 인해 콘크리트 내염특성에 대한 관심이 증가하면서 이에 대한 연구¹⁾가 활발히 진행되고 있다. 영국 빌딩연구재단의 보고서⁷⁾에 따르면 콘크리트 구조물에서 무

게를 기준으로 염화물의 함유도에 따라 붕괴 위험도 분류를 제안하고 있다. 예를 들어, 염화물의 무게가 전체 구조물의 0.4%보다 작으면 위험도 낮음, 0.4%에서 1.0% 사이에 있으면 위험도중간, 1%보다 크면 위험도큼과 같이 콘크리트내에 염화물의 함유도에 따라 분류방법을 제안하고 있고 미국의 경우⁵⁾, 교량의 도로부분에서 염화물의 무게가 0.3%에 도달하면 교량부분에 있는 콘크리트를 교체하기를 권고하고 있다. 콘크리트의 내염특성을 결정짓는 요인중에 중요한것이 염화물 확산계수이다. 이러한 확산계수를 결정짓기 위해 많은 염화물 침투 시험법 등이 소개되고 도입되었으나 콘크리트 물성이 염화물 확산계수에 미치는 영향에 관한 연구는 미진한 실정이다. 이에 본 연구에서는 콘크리트 물성이 염화물 확산계수에 미치는 영향을 검토하였고, 콘크리트에서 염화물의 확산율에 관한 예측모델 구축을 위한

[†]To whom correspondence should be addressed.
ymleem@kangnung.ac.kr

노력으로서 콘크리트 물성에 따른 총염화물과 자유 염화물간의 관계를 검토하였다. 염화물 침투의 메카니즘에는 일반적으로 세가지가 있다. 첫째는 농도차에 의한 확산이고 두 번째는 정수압에 의한 침투, 세 번째는 모세관 흡수에 의한 침투이다. 본 연구에서는 염소 이온의 콘크리트내에서 침투 깊이를 측정하기 위해 AgNO₃ 변색법을 적용하였다. 콘크리트 구조물의 표면에 AgNO₃ 용액을 스프레이로 분무하였을때 색이 흰색으로 나타날 경우 구조물에 염화물이 확산된 것으로 판단할 수 있다. 염화물의 확산율에 관한 정확한 예측모델이 개발된다면 적절한 구조물의 수리시기를 선택할 수 있음은 물론 구조물의 붕괴를 예측할 수 있어 각종 사고를 예방할 수 있을 것이다.

2. 실험 내용 및 방법

2.1. 사용재료 및 배합

시험체 제작을 위해 시멘트는 S사의 1종 포틀랜드 시멘트를 사용하였으며, 잔골재는 강릉시 연곡하천에서 채취한 모래를 사용하였고, 굵은 골재는 강릉 안인진리의 쇄석(G_{max} = 25mm)을 사용하였다. 콘크리트 물성에 따른 확산계수의 변화를 알아보기 위한 콘크리트 배합에서 슬럼프는 10±2cm, 공기량은 5±1%를 만족하도록 하였다. 특히 확산계수에 있어 공기량의 영향을 줄이기 위해서 각각의 W/C 비에 대해 동일한 공기량을 확보하였다. 또한 Table 1에 보이는 것처럼 각각의 배합에 있어 굵은 골재량을 고정시킴으로써 골재의 영향을 줄이고자 하였다. 동일한 공기량과 슬럼프를 위해서 J사의 AE제와 감수제를 사용하였다. 실험에 사용한 배합을 정리하여 나타내면 Table 2와 같다.

Table 1. Physical properties of aggregate

Type	Item	Specific Gravity	Absorption (%)	F.M.
Sand	Specific Gravity	2.59	1.01	2.65
	Absorption (%)			
Gravel	Specific Gravity	2.78	0.62	6.80

Table 2. Mix proportions of concrete

W/C (%)	s/a (%)	Unit weight(kg/m ³)				AE (%)	SP (%)
		W	C	S	G		
40	43	170	425	721	1022	0.03	0.5
50	45	172.5	345	782	1021	0.017	0.2
60	46	175	292	816	1024	0.012	0

Table 3. Test variables

Item	Content	Detail
W/C ratio	Penetration depth variance Concentration variance	40, 50, 60%
Curing period		7, 28 days
Test method	NordTest NTBuild 443 Tang and Nilsson	Bulk immersion test CTH

2.2. 실험 변수

콘크리트 물성과 시험법이 콘크리트의 확산계수에 미치는 영향을 파악하기 위하여 수행된 본 실험은 W/C비와 양생 재령, 염화물 침투방법을 변수로 하였다. W/C비의 경우, 40, 50, 60%로 세가지 경우에 대하여 실험하였고, 양생 재령을 7일, 28일로 함으로써 콘크리트의 수화도에 따른 염화물 침투의 변화를 알아보고자 하였다. 또한, 침투 실험에 있어서 콘크리트 시험체의 해수 침지와 전압에 의한 염화물 강제 침투를 비교하여 그에 따른 콘크리트 시험체의 확산 계수 변화를 알아보았다. 실험 변수를 정리하면 Table 3과 같다.

2.3. 염화물 침투 및 측정 실험방법

콘크리트 내부로의 염화물 침투는 주로 흡착이나 정수압, 확산에 의해 일어나는 것으로 보고되어져 왔다. 본 연구에서는 장기적인 농도차에 의한 확산(A법, C법)과 단기적인 전압에 의한 침투 확산 실험(B법)을 실시하였다. 장기 및 단기 실험으로 나뉘어진 본 침투 실험에 있어서 장기의 경우에는 250일에 걸쳐 강릉시 사근진 앞바다의 해수로 침지 실험을 하였으며, 단기 실험의 경우는 3%의 NaCl용액을 제조하여 30V의 전압을 8시간 동안 노출하여 실험하였다. 침투 실험에 사용된 시험체는 장기의 경우 NordTest NTBuild 443에 따라 Ø10×10cm 콘크리트 시험체를 사용하였고, 단기의 경우는 Ø10×5cm 콘크리트 시험체를 사용하였다. 또한 장단기 시험체의 경우 양면 염화물 침투를 목적으로 측면은 에폭시로 도포하여 침투를 방지하였다. 한편, 해수 침지 실험에 의한 염화물 침투 평가는 재령에 따른 침투 깊이 변화 측정법과(A법)과 동일 재령에 대한 염화물 농도 프로파일 측정법(C법)의 2가지 방법⁶⁾으로 실시하였다. A법의 확산 계수 평가에 필요한 침투 깊이의 측정은 4재령에 걸쳐 0.1N의 질산은 용액 분무에 의해 측정하였으며, C법의 깊이별 염소 이온량은 콘크리트 시험체의 깊이 6, 17, 28, 39mm에서 ASTM C1218에 따라 시료를 채취하여 염화물을 측

정하였다. 염화물은 철근의 부식에 관여하는 자유염화물과 총염화물을 구분하여 kg/m³으로 표현하였다.

3. 확산계수 평가

3.1. 장기 침지 실험에 의한 겉보기 확산계수(A법)

장기 침지 실험을 통한 겉보기 확산계수의 평가는 재령에 따라 측정된 염화물 침투깊이를 토대로 하였다. 확산계수의 평가는 아래 식 (1)과 같이 Fick's Second Law의 일반해를 사용하여 구하였다⁴⁾.

$$\frac{C(x,t)}{C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad (1)$$

여기서 콘크리트 내부의 초기농도는 0으로 가정하였다. x는 표면으로부터의 깊이, t는 시간, D는 확산계수, C(x,t)와 C₀는 x 위치와 표면에서의 염소농도이다.

3.2. 단기 시험법(CTH)에 의한 확산계수(B법)

단기 시험법은 Tang & Nilsson의 영동 실험장치(CTH)와 같은 원리를 가지고 실험하여 비정상 상태의 염화물 확산계수를 평가하였다. 실험 세부 사항은 아래 Table 4와 같다.

Table 4. CTH test detail

Item	Voltage (V)	Time (hour)	F(I/V mole)	R(I/K mole)	T(°C)
Content	30	8	96485	8.3143	287±1

CTH에 의한 확산계수 평가는 Nemst-Einstein식에 의해 결정하였는데, 사용된 식은 아래 식 (2)와 같다.

$$D = \frac{RT}{zFE} * \frac{x_f}{t} \quad (2)$$

여기서, R:기체상수, F:Faraday 상수, T:온도, z:이온가, E:전기장, t:시간, x_f:변색구간의 깊이이다.

3.3. 장기 실험 농도프로파일에 의한 확산계수(C법)

장기 실험은 bulk diffusion test에 의해 비정상 상태로 수행되었으며, 확산계수는 Fick's second law의 일반해를 통하여 평가하였다. 얻어진 시료에 대하여

총염화물량과 자유염화물량을 측정함으로써 농도프로파일을 결정하였으며, 회귀분석을 사용하여 염화물 확산계수를 구하였다. 확산계수 결정에는 식 (1)의 Fick's second law를 사용하였다.

4. 실험 결과 및 분석

4.1. W/C비가 확산계수에 미치는 영향

재령 250일까지 침지 실험에 의해 침투한 총염화물과 자유염화물의 결과를 표면으로부터의 거리에 따라 Fig. 1에 표현하였다. 결과를 살펴보면, W/C비에 상관없이 표면에서 멀어질수록 농도가 낮아지며, 표면에 인접한 17mm 정도까지에서 농도가 급격히 변화함을 알 수 있다. 한편, 20mm 이상의 깊이에서는 염화물량이 작아 측정오차로 인하여 W/C비에 따른 영향이 나타나지 않았다. 이러한 농도 프로파일의 결과로 식 (4)를 이용, 회귀분석을 통하여 Fig. 2와 같은 확산계수를 결정하였다. 이 결과에 따르면, W/C비가 커질수록 확산계수도 증가하였으며, 양생 재령이 7일과 28일로 달라도 W/C비에 따라 같은 경향을 보였다. 이것은 시멘트 성분 중 C₃A와 같은 성분이 염화물을 구속하는데, W/C비가 커짐으로 인해 C₃A양이 적어짐의 결과로 판단된다. 또한 W/C비가 작을수록 콘크리트의 내부조직이 수밀해지기 때문에 판단된다. 또한, 실험결과를 살펴보면, 물-시멘트비 40%와 50%에 비해 60%의 경우가 확산계수에 있어서 1.5배 이상인 것으로 나타났다. 이것은 염화물 확산에 있어 W/C비에 비례적으로 변화하지는 않음을 의미하며, 기존의 해양콘크리트 규준과도 일치하는 것으로 판단된다. 총 염화물과 자유염화물에 의한 확산 계수에 있어서도 같은 경향을 보였다.

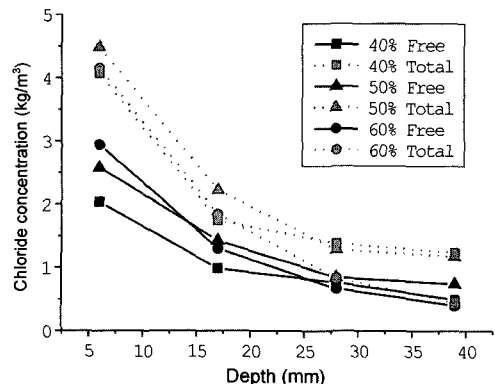


Fig. 1. Chloride ion profile with W/C ratio

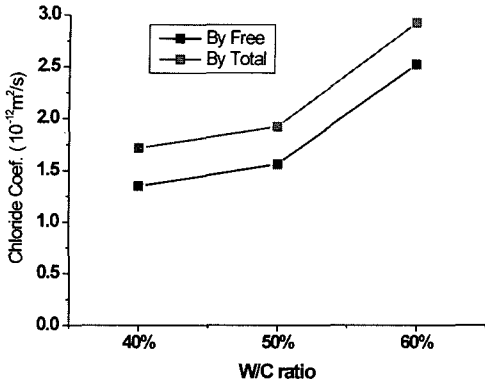


Fig. 2. Coefficient of diffusion with W/C ratio

4.2. 시험법에 따른 염화물 확산계수 비교

장기와 단기로 나누어서 수행된 본 실험에서 A, B, C 세 가지 방법으로 염화물 확산계수를 평가하였다. Fig. 3은 이러한 방법으로 구해진 결과를 정리한 것이다. 결과를 살펴보면, 각 시험법들은 W/C비에 따른 확산계수를 잘 반영하는 것으로 파악되었으나, 시험법에 따라 확산계수가 다르게 나타남을 보였다. 특히 각 시험법의 예측값은 A, B, C법 순으로 큰 확산계수를 보였으나, W/C비 60%에서는 예외였다. 따라서, 타당한 콘크리트의 염화물 확산계수 평가를 하기 위해서는 현재 사용되고 있는 시험법간의 많은 비교 실험을 통하여 적절한 시험법의 적용과 평가가 있어야 할 것으로 판단된다.

4.3. W/C비에 따른 총염화물과 자유염화물의 관계

총염화물은 구속 염화물과 자유염화물의 총량을 의미한다. 염화물의 구속은 화학적 구속과 물리적

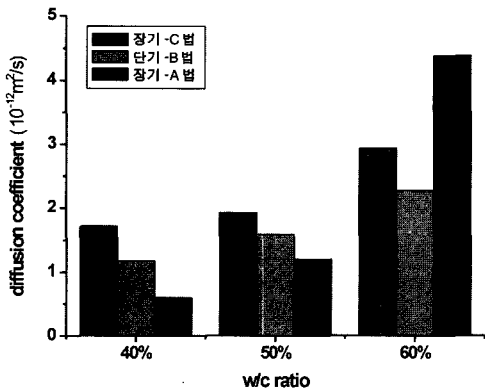


Fig. 3. Diffusion coefficient with testing method

구속으로 나누어지는데, 이러한 구속의 주요인자는 시멘트 종류, 팽물질 혼화재, 시멘트량과 W/C비, 양생조건, 노출조건, 염화물 도입원등을 꼽을 수 있다. 이러한 두 염화물중 직접 철근의 부식에 관여하는 자유염화물에 대해 검토할 필요가 있다. Fig. 4는 두 염화물 (총염화물, 자유염화물)의 관계를 표현한 것이다. Fig. 4에 따르면 W/C비가 60%이며 재령28인 경우 다소 낮은 자유염화물량을 보이지만 전체적으로는 W/C비가 증가함에 따라 자유염화물량이 증가함을 보인다. 이러한 결과는 W/C가 감소함에 따라 C₃A성분이 많아지고 CSH겔도 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

4.4. 변색구간에서의 염화물의 농도

염소 이온의 침투깊이를 측정하기 위해 도입한 AgNO₃ 변색법의 적용을 위하여 변색 구간에서의 염화물 농도를 검토하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서는 염화물량을 각 W/C비에 대하여 ppm으로 나타내었다.

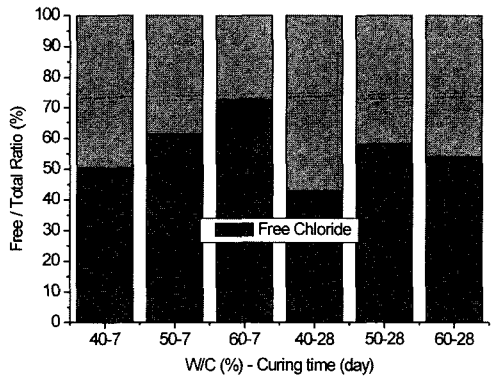


Fig. 4. Relation between free chloride and total chloride

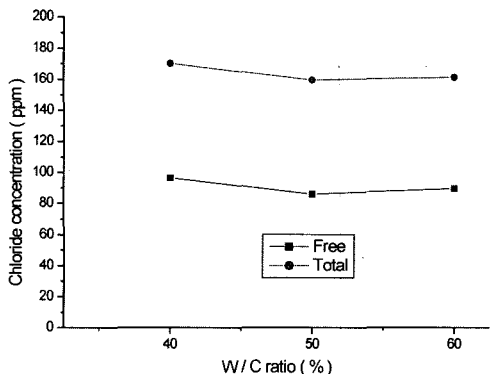


Fig. 5. Chloride concentration on colored parts

Otsuki⁹⁾의 연구에 의하면 0.1N AgNO₃ 용액을 분무하였을 경우, 자유염화물 양이 W/C비에 상관없이 0.15%로 일정하다고 보고하였는데, 본 연구 결과에서도 W/C비에 따라 커다란 차이가 없는 것으로 파악되었다.

본 연구에서는 변색구간의 농도와 함께 pH도 측정하였으며, pH는 12.8~13.0 사이의 범위를 가졌다. 변색법은 콘크리트 내에서의 OH⁻의 영향을 받을 것으로 예상되므로 앞으로 변색법 적용에 있어 수산화 이온의 영향에 대한 연구가 필요할 것으로 예상된다.

5. 결론 및 추후연구

콘크리트에서 염화물의 확산율에 관한 예측모델 개발을 목적으로 콘크리트의 물성과 시험법이 확산계수에 미치는 영향을 파악하기 위하여 수행된 본 실험의 연구 결과를 정리하면 다음과 같다.

1) 콘크리트의 W/C비는 염화물 확산계수에 영향을 미치며, W/C비가 커질수록 확산계수가 커지는 경향을 보인다. 특히, W/C비 40, 50%에 비해 60%의 확산계수가 1.5배 이상인 것으로 나타났다.

2) 시험법에 따른 확산계수 평가에 있어서 시험법들은 W/C비의 영향을 잘 반영하였으나, 시험법에 따라 확산계수가 다르게 측정되었다. 따라서 시험법간의 많은 비교 실험을 통하여 적절한 확산계수 평가법과 시험법의 확립이 필요하다.

3) 총염화물과 자유염화물의 관계에 있어 W/C비에 따라 비율이 변화함을 보였으며, 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

4) 변색 구간에서의 염화물은 W/C비에 따라 큰 차이가 관찰되지 않았으며, 변색법 적용에 있어 OH⁻의 영향에 대한 연구가 필요할 것으로 예상된다.

본 연구의 실험에서 사용된 콘크리트는 양생 재령이 짧았는데 일반화된 예측모델 개발을 위해 좀더 장기적인 재령을 가진 콘크리트에 대한 연구가 필요로 되고, 타당한 콘크리트의 염화물 확산계수 평가를 위해 적절한 시험법의 적용 및 변색법 적용에 있어 수산화 이온의 영향에 대한 밀도 있는 연구가 추후 과제가 될 것이다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-2003-000-10058-0)지원으로 수행되었음.

참고문헌

- 1) 오병환 외, "콘크리트 구조물의 염화물 확산거동 및 침투", KCI 위원회보고서, 2001.
- 2) A. Boddy, E. Bentz, M. D. A. Thomas, R. D. Hooton, "An Overview and Sensitivity Study of a Multimechanistic Chloride Transport Model", *Cem. Concr. Res.*, Vol. 29, No. 6, 827~837, 1999.
- 3) C. Andrade, M. Castellote, C. Alonso, C. Gonzalez, "Relationship between Colorimetric Chloride Penetration depth and Change Passed in Migration Tests of the Type of Standard ASTM C1202-91", *Cem. Concr. Res.*, Vol. 29, No. 3, 417~421, 1999.
- 4) Clifton, J. R., "Service Life of Concrete," *ACI Materials Journal*, Nov.-Dec., 611~617, 1993.
- 5) C. E. Locke, "Corrosion of Steel in Portland Cement Concrete: Fundamental Studies-Corrosion Effects of Stray Currents and Techniques for Evaluating Corrosion of Rebars in Concrete", *ASTM STP 906*, ASTM, Philadelphia, 7~8, 1985.
- 6) K. D. Stanish, R. D. Hooton, and M. D. A. Thomas, "Testing the Chloride Penetration Resistance of Concrete : A Literature Review", *FHWA Contract DTFH61-97-R-00022*, p. 31, 1997.
- 7) L. M. Everett, K. W. J. Treadaway, "Deterioration Due to Corrosion in Reinforced Concrete", *Information paper IP 12/80*, Building Research Establishment, UK, 1980.
- 8) M. Collepardi, "Proc. Int. RILEM Workshop", St. Remy-les-Chevreuse, France, p. 10, 1995.
- 9) N. Otsuki, S. Nagataki, K. Nakashita, "Evaluation of AgNO₃ Solution Spray Method for Measurement of Chloride Penetration into Hardened Cementitious Matrix Materials", *ACI Master. J.*, 제 89권, 제6호, 587~592, 1992.
- 10) P. McGrath, D. Hooton, "Re-evaluation of the AASHTO T259 90-day Salt Ponding Test", *Cem. Concr. Res.*, 제29권, 제8호, 1239~1248, 1999.
- 11) S. W. Bishara; Rapid, "Accurate Method for Determining Water-Soluble Chloride in Concrete, Cement, Mortar, and Aggregate: Application to Quan-

titative Study of Chloride Ion Distribution in Aged Concrete”, ACI Master. J., 제88권, 제3호, 265~270. 1991.

12) V. Sirivivatnanon, R. Khatri, “Chloride Penetration Resistance of Concrete, Presented to Concrete Structures”, Brisbane, Australia, October, 1998.