

# 에너지 분산형 이동형 형광 X-선 분석 장치에 의한 콘크리트의 온-사이트 분석

On-Site Elemental Analysis of Concrete by Portable Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analyzer



안태호\*  
Tae-Ho Ahn



카나다 히사시\*\*  
Kanada Hisashi



우오모토 타케토\*\*\*  
Uomoto Taketo

## 1. 서 론

오늘날 토목·건축 콘크리트 구조물의 열화 진단·조사의 경우 대부분 비파괴 검사, 화학분석, 기기 분석, 모니터링 방법 등을 통해 실시하고 있다. 특히 적외선 써모그래피법, 초음파법, 레이더법, 타음법, X-선법 등, 종래의 비파괴 검사 방법들은 균열, 들뜸, 박리, 공극 등의 결함부 검출 및 강재의 검출이라고 하는 콘크리트의 물리적인 정보를 얻는데 유효한 검사 방법들이지만 콘크리트의 중성화나 염화물량 등의 화학적인 정보를 얻을 수 없는 한계가 있다. 본 연구를 진행하고 있는 도쿄대학 콘크리트 연구실의 필자들은 차세대형 비접촉형·비파괴 검사 방법의 새로운 구축을 위해 열화 인자를 효율성 있게 검출할 수 있는 검사 시스템의 개발을 중점적으로 연구하고 있다. 그 실례로써 근 적외선 분광 기술에 의한 콘크리트의 진단방법은 콘크리트 열화 인자의 검출, 농도 추정, 분포 상황 등을 비접촉·비파괴적으로 짧은 시간 안에 측정할 수 있도록 한 기술로써 이미 여러 국제 학술대회 및 KCI에 보고 한 바 있다<sup>1~4)</sup>. 현재 미국이나 일본 등 일부 선진국의 경우에는 향후 건설기술자 인력의 감소 및 고도 성장기에 건설된 구조물들의 보수보강 증가 등, 점차적으로 종래 기술자에 의한 점검으로는 한계가 있을 것으로 판단하고 있으며 이는 한국 또한 예외는 아니라고 볼 수 있을 것이다. 즉 기존의 검사 방법과 다른 간단하면서 작업성을 향상시킬 수 있는 온-사이트 분석의 기대가 높아지고 있는 것이다.

형광 X-선 분석은 새로운 기술은 아니며 이미 원소 분석의 한 방법으로서 널리 이용되고 있다. 특히 에너지 분산형의 경우 원소 분석효율에 따라 지금까지 경원소 보다 중원소 분석에

적절하다는 보고가 일반적이다. 이 기기 분석의 원리는 검출되는 형광 X-선 파장을 이용하는 것으로 이 파장을 이용하여 원소를 분석할 수 있으며, 또한 X-선의 강도로부터 원소를 정량화 할 수 있게 된다. 콘크리트와 관련해서는 시멘트의 형광 X-선 분석방법<sup>5)</sup>이 JIS에 명시 되어져 있으며 Ig.loss, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 정량 분석 또한 기술되어져 있다.

현재 실구조물의 경화 콘크리트를 샘플로 채취하여 열화 물질을 정량 분석하는 것도 가능하지만 파장 분산형을 이용하여 실험실에서 측정하는 것을 고려한다면 다른 분석 방법과 비교해도 장점은 적은 편이다. 이러한 장치는 주로 시험실 거치형으로 장치 내부에 시료를 세트 할 필요가 있어 대형시편이나 다른 형태의 시료를 측정할 수 없는 단점이 있다. 그러나 최근 소형이면서 이동이 가능한 고성능 형광 X-선 분석 장치가 개발되어 온-사이트 분석에 활용이 가능해 지고 있으며 이 경우에는 최적의 측정 조건을 설정하는 것으로 Cl 등의 미량 경원소를 현장에서 직접 검출할 수 있을 것으로 판단된다. 이 방법은 측정 대상을 직접 비파괴적으로 분석할 수 있을 뿐만 아니라 콘크리트 구조물 조사시 작업 효율의 개선 및 비용 절감의 효과가 매우 기대되어지는 방법이다. 본 연구는 이러한 연구의 기초 연구로서 현장에 있는 콘크리트를 사용, 염화물량의 측정 여부를 검증하는 것을 주목적으로 실험하였으며 그 결과 에너지 형광 X-선 분석법에 의해서도 정확한 분석을 해낼 수 있는 것을 확인 할 수 있었다.

## 2. 형광 X-선 분석

### 2.1 형광 X-선 분석장치의 종류

형광 X-선 분석 방법으로는 분광 결정을 이용한 파장 분산형(WDXRF)과 반도체 검출기(EDS)를 이용한 에너지 분산형(EDXRF)의 두 가지 방법이 있다(그림 1). 파장 분산형은 시

\* 정회원, 도쿄대학 사회기반학과 박사과정  
than@iis.u-tokyo.ac.jp

\*\* 도쿄대학 생산기술연구소 조수

\*\*\* 도쿄대학 생산기술연구소 교수

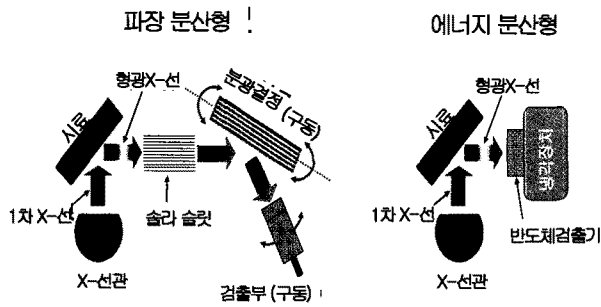


그림 1. 형광 X-선 분석장치의 종류

시료로부터 발생한 형광 X-선을 분광 결정에 의해 분광 하여 고 니오미터로 측정하는 방법이다. 이 방법은 파장 분해능이 뛰 어나 검출 감도가 높은 장점이 있지만 구동계를 설계하기 위 해 서 장치가 대형화 및 복잡하게 되기 때문에 온-사이트 분석에 는 적합하지 않다. 에너지 분산형은 시료로부터 발생하는 형광 X-선을 직접 반도체 검출기로 검출한 후에 파고분석기에서 전 기적으로 분광하여 형광 X-선 스펙트럼의 파장을 구해 원소를 분별하는 방법이다. 이 방법은 파장 분산형과 비교해 파장 분 해가능이나 검출 감도는 다소 뒤지지만 다수의 원소를 동시에 분석할 수 있으며 또한 단시간 내로도 분석이 가능하게 된다. 이와 더불어 파장 분산형에 비해 저가로 장치를 소형화할 수 있기 때문에 온-사이트 분석에 적절하다고 할 수 있다.

2.2 반도체 검출기의 원리

시료로부터 방출되는 형광 X-선은 반도체 검출기에 의해 검출 된다. 시료로부터 방출된 형광 X-선이 반도체 검출기(Si)에 입사 되면 이때 일정한 확률로 반도체내의 Si원소 전자가 전리하여 전 자-정공대를 형성하게 된다. 이 전자와 정공이 검출기 안에서 인 가전압에 의해 각각 양극 및 음극으로 이동시 출력 신호로서 도 출 될 수 있는데 이것이 반도체 검출기가 기본 원리이다. 본 실 험에 사용한 에너지 분산형 이동형 형광 X선 분석 장치는 <그림

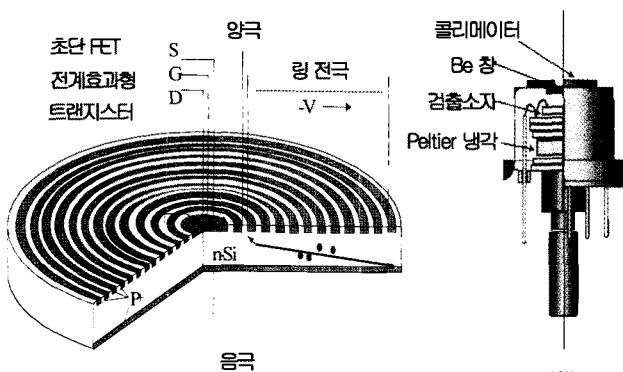


그림 2. SDD의 기본구조<sup>5)</sup>

2)와 같은 SDD검출기(silicon drift detector)를 사용하였다.

이 반도체 검출기는 검출기 전면에 링 형태의 전위구배(중심 이 양극)가 설치되어 있어 입사 X-선에 의해서 생성된 전자가 효율적으로 양극에 모아진다. 이러한 구조에 의해 정전 용량이 감소해 서멀 노이즈나 누출되는 전류도 극히 낮게 억제되며 고 분해능으로 실온에서도 우수한 결과를 보여줄 수 있게 된다. 또 한 파형 정형 시간이 적기 때문에 고 계수 대응도 가능하게 된 다. SDD검출기는 펠티어(peltier) 방식의 냉각으로 액체 질소를 필요로 하지 않으며 휴대용형 형광 X-선 분석 장치에는 최적 인 검출기로 볼 수 있다.

에너지 분산형 형광 X-선 분석 장치에서는 높은 계수의 X- 선이 입사 하는 경우, 불감 시간(검출기가 하나의 펄스를 출력 해 다음의 펄스를 출력할 때까지의 시간)이 생겨 이전에 입사 한 X-선은 검출이 떨어질 수 있다. 따라서 이러한 단점이 파장 분산형과 달리 모든 형광 X-선이 동시에 입사 하는 에너지 분 산형 장치에 있어서는 미량 성분에 대한 검출 하한을 좌우하는 제약이 되고 있는 것이 사실이다. 그러나 종래의 아날로그 형식 의 계수 회로에서는 전체 카운트수가 약 1만 cps(count per second) 이하라고 하는 제약이 있었지만 본 실험에서 이용한 장치에서는 디지털 형식의 계수 회로(DSP)를 이용하고 있기 때 문에 수십만 cps까지 대응할 수 있는 장점이 있다.

2.3 X-선 필터의 선택

백그라운드의 저감 및 방해 X-선의 제거를 위해서 X-선 필 터를 사용할 수도 있다. X-선 필터의 재질은 타겟과 분석 대상 원소를 고려하여 적절한 선택을 하며, 분석시 대상원소 피크 이외의 간섭 요인을 없애는 것이 주 사용목적이다. <그림 3>은 필터 재질에 따른 형광 X-선 스펙트럼의 변화를 나타낸 그래프 이다. Teflon50은 S, Cl, Al 부근의 백그라운드를 떨어뜨려 S, Cl, Al의 검출 효율을 높이기 위해서 사용할 수 있으며, Ti20은 Cr 부근의 백그라운드를 떨어뜨려 Cr의 검출 효율을 높 이기 위해서 사용할 수 있다.

Mo+Al은 불필요한 경원소부의 연속 X선을 제거하여 Ka선이 23.107 keV로 에너지 값이 큰 Cd의 검출 효율을 높이기 위해서 사용할 수 도 있다. 즉 중원소-중량원소를 여기하려면 높은 에 너지가 필요하기 때문에 X선 관전압 또한 높게 설정해야 할 것 이다. 따라서 본 연구에서는 경원소의 검출을 주목적으로 하고 있기 때문에 <그림 3>에서는 중원소-중량원소는 부분은 생략 을 했으며 경원소의 경우 낮은 에너지로 여기하기 위해서는 필 터를 사용하지 않는 것이 Cl의 여기 효율에 있어 높은 것을 알 수 있었다.

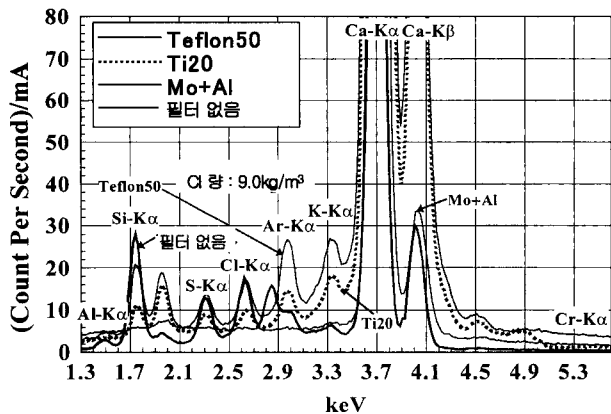


그림 3. 필터 재질에 따른 스펙트럼의 변화

### 3. 형광 X-선 분석에 의한 염화물량의 측정

#### 3.1 장치설계

이미 언급한 것과 같이 콘크리트중의 염화물량을 형광 X-선 분석으로 측정하려면 Cl-K $\alpha$ 선을 이용할 수 있다. 따라서 시료로부터 방사되는 2.621 keV의 광자수를 고정밀도로 검출할 수 있는 장치 설치가 요구된다. 형광 X-선 분석에서는 염화물 상태 (염화나트륨, 염화마그네슘 등의 화합물 종류, 고정염분, 가용성염분)에 의하지 않고 Cl의 절대량을 측정하므로 전염분량을 검출할 수 있다. 본 연구에서는 타깃으로는 팔라듐을 선택하였으며, X선 필터는 사용하지 않고 측정을 실시하였다.

#### 3.2 측정조건

측정 샘플은 <표 1>과 같이 시멘트 페이스트 공시체로 혼합수에 염화나트륨을 혼합하여 제작 하였다. 공시체 제작시에는 염화물 농도가 불균일하지 않도록 재료 분리에 주의해 봉합양생을 실시하였으며 N40-0 시편의 염분 분석을 실시했을 경우 시멘트 및 혼합수내의 Cl의 영향으로 0.1241g/m<sup>3</sup>가 되었다. 따라서 실제의 염화물량은 혼합수에 이 값을 더한 결과이다. <표 2>는 본 실험에서 검토한 실험 파라미터로서 X선관의 전압, 초점거리, 측정시간을 변화시키며 측정 결과에 어떠한 영향을 미치는지 검토하였다.

<그림 4>에 X-선관전압과 P/B비(피크와 백그라운드의 면적비)의 관계를 나타내었다. 전압을 올리면 P/B비가 낮아지기 때문에 낮은 전압으로 P/B비의 측정을 시행하였다. <그림 5>는 검출부의 도면을 간략히 나타낸 것으로 검출원리는 다음과 같다. X-선관으로부터 분석 시료에 일차 X-선이 조사되면 시료로부터 방사되는 형광 X-선을 SDD가 검출하게 된다. 이때 초점 거리가 커지면 공기층의 영향에 의해 형광 X-선이 감쇠되게 된다.

표 1. 배합표

W/C	시멘트 종류			
40%	보통 포틀랜드 시멘트			
염화물 혼입량(kg/m <sup>3</sup> ) {중량비 %}				
No.	염화분량	No.	염화분량	
N40-0	무혼입	N40-3.0	3.0 [0.154]	
N40-0.4	0.4 [0.021]	N40-6.0	6.0 [0.308]	
N40-0.6	0.6 [0.031]	N40-9.0	9.0 [0.462]	
N40-0.8	0.8 [0.041]	N40-12.0	12.0 [0.615]	
N40-1.0	1.0 [0.051]	N40-15.0	15.0 [0.769]	
N40-1.2	1.2 [0.062]	N40-20.0	20.0 [1.025]	
N40-1.5	1.5 [0.077]			

표 2. 측정조건

타깃		X선 필터	
팔라듐		없음	
X-선 관전압	초점거리	측정시간(초)	
6 ~ 9 kV	0 ~ 7 mm	30, 60, 120, 180	

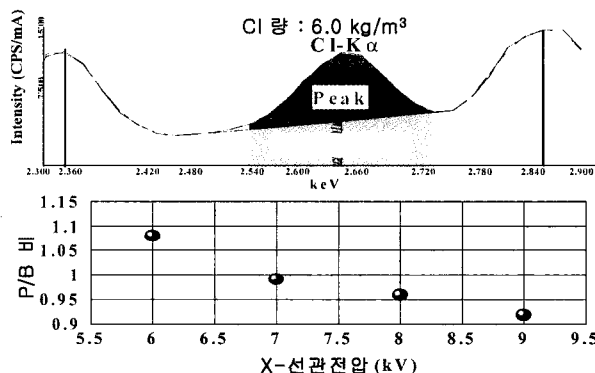


그림 4. X-선관전압과 P/B 비

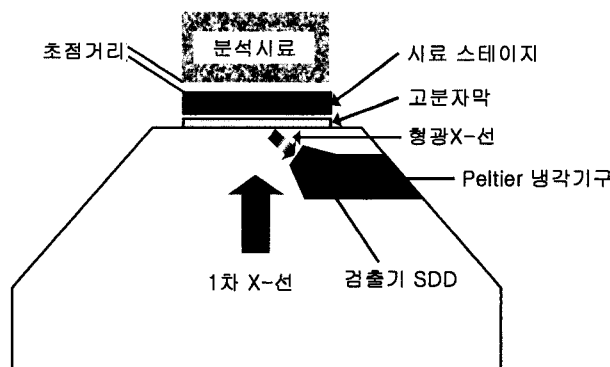


그림 5. 검출기의 구조

<그림 6>은 X-선의 초점거리로부터 측정면 거리에 따른 형광 X-선 강도 저하를 나타낸 결과 있다. 그림에서 보듯이 초점 거리가 멀어지면 공기층에 의한 감쇠가 커져 4 mm에서는 반이하로 되며 7 mm 정도가 되면 20 %로 저감 된다. 따라서 분석

시료와 검출부를 가능하다면 접촉(초점거리 : 0 mm)시켜 측정하는 것이 바람직하다.

(그림 7)은 측정 시간에 따른 Cl-K $\alpha$ 선(2.621 keV)의 카운트 분포를 나타낸 것이다. 그 결과 측정 시간이 30초로 짧은 경우는 측정 결과의 변동이 크나 120초 이상에서는 안정된 측정 결과를 얻을 수 있는 것을 알 수 있었다.

### 3.3 검량선의 작성

(그림 8)과 같이 시료의 염화물량이 증가하면 2.621 keV의 카운트수가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 여기서 정량 분석을 실시하기 위해 Cl의 검량선을 작성할 수 있다. 측정 조건은 (그림 3), (그림 6), (그림 7)의 결과로부터 X-선 필터 무, X-선관전압 6 kV, 초점거리 0 mm, 측정 시간 180초로 설정하여 작성하였다.

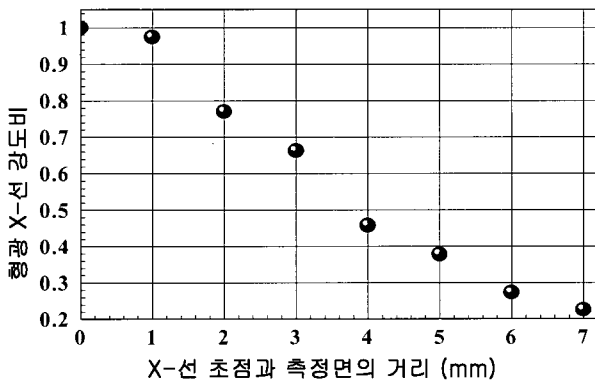


그림 6. X-선 초점거리와 형광 X-선 강도관계

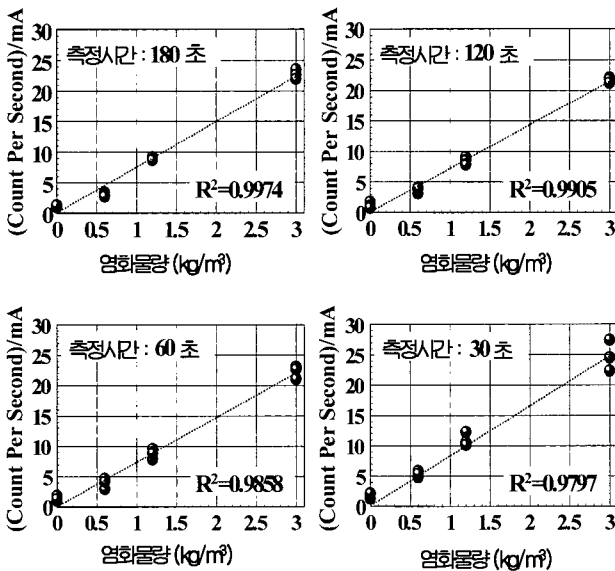


그림 7. 측정 시간에 따른 차이

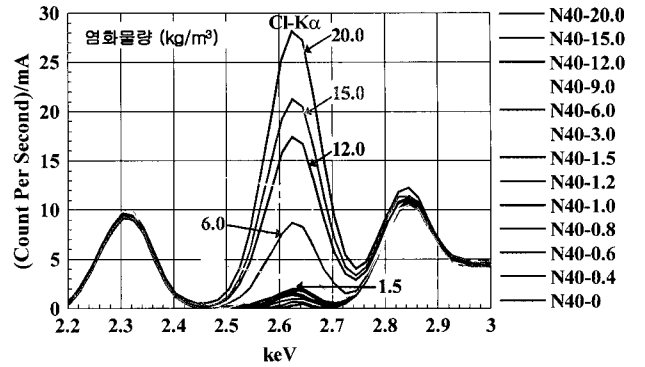


그림 8. Cl 농도와 형광 X-선 카운트 수

그 결과 (그림 9)에 나타나는 것과 같이 2.621 keV에 있어서의 피크 면적과 염화물량에 많은 상관관계가 있는 것을 확인할 수 있다. 파장 분산형 장치로 측정했을 경우는 파장 분해능이 높기 때문에 검량선에 피크치를 이용하는 경우도 있지만 에너지 분산형의 경우는 일반적으로 (그림 4)과 같이 피크 면적을 이용한다. 즉 Cl피크 면적을 검량선에 대입하는 것으로써 미지 시료의 염화물량을 추정할 수 있게 된다.

## 4. 현장 계측에의 응용<sup>4, 6)</sup>

### 4.1 염화물 침투 깊이의 측정

이동형 형광 X-선분석장치의 장점은 현장에서 직접 구조물을 측정할 수 있는데 있다. 실제 콘크리트 구조물의 염화물량 측정은 드릴 분말이나 코어 콘크리트를 채취해 실험실에서 진위차 적정이나 EPMA에 의해 분석을 행하고 있지만 이동형 형광 X-선 분석 장치를 이용하는 경우에는 드릴 분말이나 코어 콘크리트를 현장에서 직접 측정하여 단시간 내에 염화물량을 정량 분석 할 수 있게 된다. (그림 10)은 이러한 실 예로써 일본

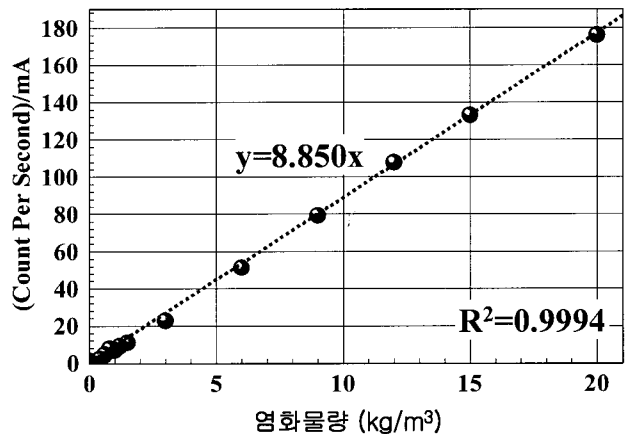


그림 9. Cl 농도와 Cl 피크 면적의 관계

해안근처에 설치되어 있는 실제 콘크리트 교량의 일정 부분을 현장에서 드릴 분말과 코어 채취를 하여 형광 X-선 분석을 이용, 염화물 분석을 시행한 실험이다.

〈그림 10-(a)〉에서 보듯이 코어를 채취한 부분은 해양환경하의 비래염분이 체류하는 영역으로 이러한 비래염분이 콘크리트의 염화물 분포에 어떠한 영향을 미치는지를 또한 검토할 수 있다. 먼저 〈그림 10-(b)〉와 같이 현장에서 채취한 드릴 분말을 〈그림 10-(c)〉의 형광 X-선 분석장치를 이용하여 염화물 분석을 시행한다. 이때 시료 중량은 0.5g, 1.0g, 2.0g, 3.0g, 4.0g으로 변화시키며 분석을 실시하였으며 시료 중량에 따라서 형광 X-선 스펙트럼은 거의 변화하지 않는 것을 〈그림 11〉의 결과로부터 알 수 있었다. 따라서 염소 분석에만 주목한다면 1g 정도의 드릴 분말로도 분석이 가능할 것으로 보이며 이것은 종래 염소 분석 방법이 10g 정도의 시료를 필요로 하는데 비하여 더 소량인 것으로 실구조물로부터 샘플을 채취할 때에 유리하게 된다.

또한 콘크리트를 직접 측정할 수 있는지를 검증하기 위해서 교량으로부터 채취한 코어를 이용하여 염분 침투깊이 측정을 실험하였다. 측정시료는 〈사진 1〉와 같이 이동형 형광 X-선 분석 장치의 검출부를 측정면으로 설정함으로써 가능해진다. 〈그림 12〉는 측정된 형광 X-선 스펙트럼을 검량선에 대입하여 추정된 염화물량과 같은 공시체를 전위차 적정(JCI법)으로 측정된 결과를 비교한 것이다. 기존의 방법과 비교해 같은 염분 분포가 유사한 경향을 나타내고 있는 것을 확인할 수 있었으며, 전위차 적정법과 비교해 시료의 준비과정도 필요 없으며 비파괴적으로 측정할 수 있었다. 또한 실험 결과로부터 코어를 채

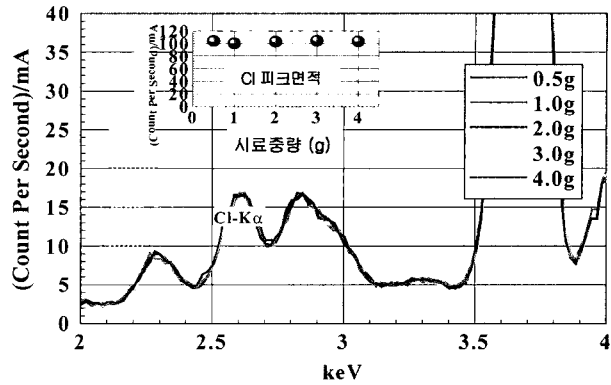


그림 11. 시료중량이 형광X-선 스펙트럼에 미치는 영향

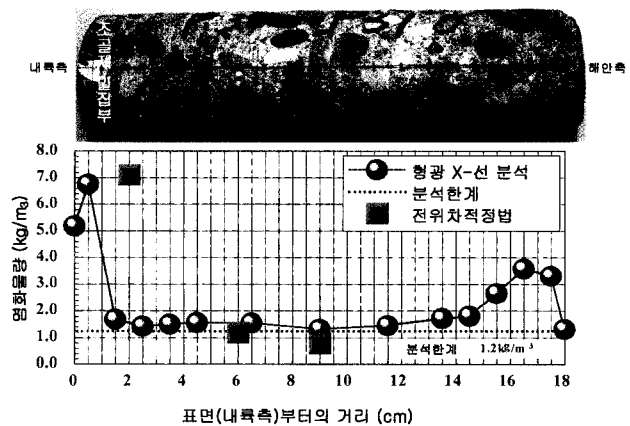


그림 12. 현장에서 채취된 콘크리트 코어의 염화물량 분포도

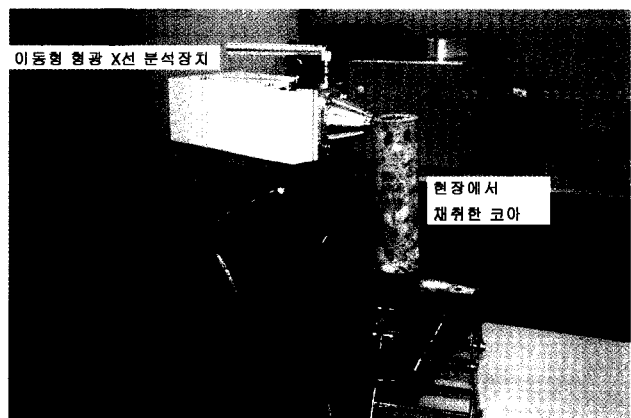
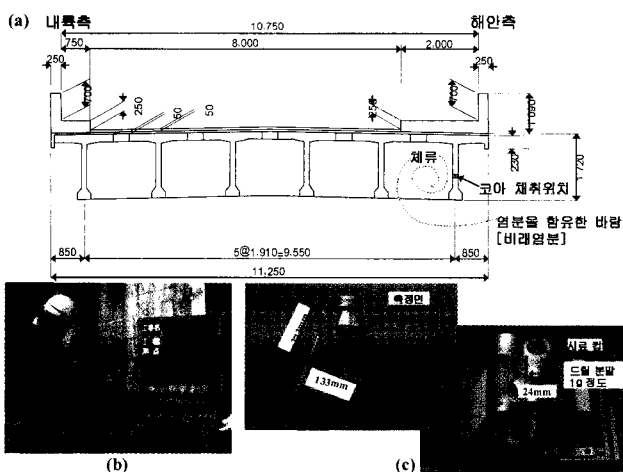


사진 1. 이동형 형광 X-선 분석에 의한 콘크리트 시편의 측정

취한 영역이 비래염분의 체류 현상에 의해 해안측 보다 내륙측에 있어 염분량이 더 높아진 것을 확인할 수 도 있었다. 따라서 형광 X-선 분석 방법을 이용하는 경우 기존 염화물 분석방법에 비하여 염화물 측정 시간을 큰 폭으로 단축할 수 있는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 X-선의 조사 지름이 작으며 골재의 영향 또한 크게 받을 수 있기 때문에 실용화하기 위해서는 조사 지름의 검토가 아직 다소 필요한 부분도 있다.



(a) 해안에 위치한 교량의 구조  
(b) 현장에서의 드릴 분말 채취 과정  
(c) 이동형 형광 X-선 분석장치에 의한 드릴 분말의 분석 방법

그림 10. 형광 X-선 분석장치에 의한 실제 교량의 염화물 분석

#### 4.2 원소 분석에의 응용

현재 주로 사용 되고 있는 에너지 분산형 형광 X-선 분석장치의 측정 가능 원소는  $^{12}\text{Na} \sim ^{92}\text{U}$ 이며 콘크리트중의 Cl 이외의 원소, 예를 들면, Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Fe 등의 분석도 가능하다. 그 예로써 <그림 13>은 황산 열화를 받은 콘크리트와 정상 콘크리트의 형광 X-선 스펙트럼 변화 보여주고 있다. 정상의 콘크리트와 비교하여보면 스펙트럼의 S-K $\alpha$ (2.307 keV)의 카운트 수가 증가하고 있는 것을 확인할 수 있다. 또한 동시에 황산 열화에 의해 페이스트부가 용출하여 골재가 노출되었기 때문에 규소의 카운트가 증가하며 칼슘의 카운트가 감소하고 있는 것을 볼 수 있다. 따라서 이처럼 콘크리트의 원소 분석 및 황산 열화 부의 검사 등에 응용할 수도 있음을 알 수 있다.

#### 4.3 실구조물 측정시의 유의점

이동형 형광 X-선 분석 장치로 측정하고 있는 부분은 직경 3 mm 정도이다. 따라서 드릴분말을 분석할 때에는 문제가 되지 않지만 콘크리트를 직접 측정하는 경우 직경 3 mm를 골재가 얼마나 차지하고 있는가에 따라 측정 결과가 달라 질 수 있게 된다. 따라서 이 분석 방법을 사용할 경우 측정부위를 많이 설정해 평균을 취할 필요성이 요구된다. 현재 필자들의 연구실에

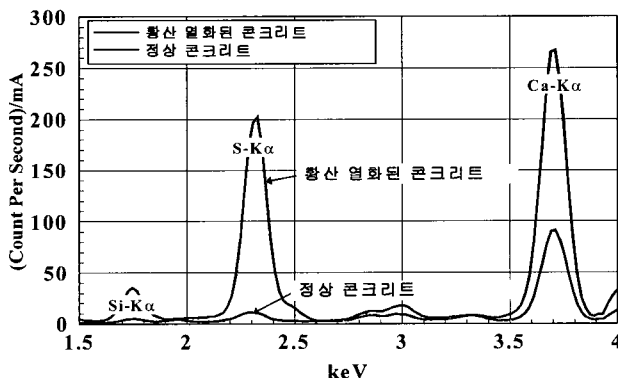
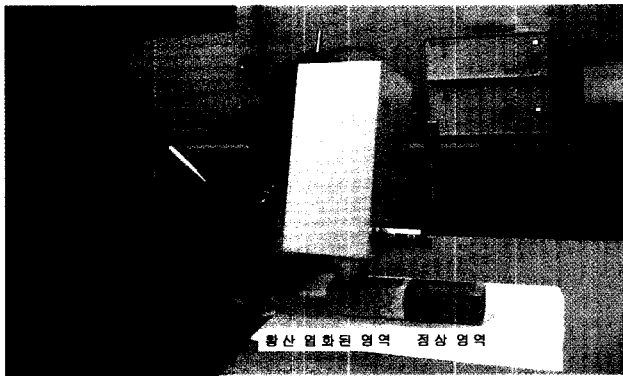


그림 13. 황산 열화에 의한 형광 X-선 스펙트럼의 변화

서는 기업체와 공동으로 이러한 문제들을 해결하기 위해 분석 장치의 조사 지름을 확대하여 개발하는 연구도 진행 중에 있다. 또한 형광 X-선은 공기층의 영향에 의해 샘플로부터 방사 되는 형광 X-선이 감소한다는 단점이 있다. 따라서 측정 면에 요철이 있는 경우나 기포부를 측정하면 실제의 농도보다 측정 치가 작아지므로 측정 부위는 평활한 면을 선택하는 것이 좋으며, 이러한 단점들은 향후 지속적인 연구를 통해 보완해 나가도록 할 것이다.

#### 5. 결론

에너지 분산형 형광 X-선 분석 장치에 의해 콘크리트중의 염화물량을 비파괴 검사방법으로 측정할 수 있었다. 종래 방법인 샘플을 채취, 실험실에서 전위차 적정 측정을 실시하는 것보다 측정 시간을 크게 단축시킬 수 있으며 현장에서 바로 측정 결과를 얻을 수 있었다. 따라서 검사 효율의 향상 및 비용 절감 효과가 높게 기대되어지는 것을 알 수 있었다. 또한 다른 분석 방법과 비교하여 형광 X-선 분석법은 화학 약품을 사용하지 않으며 측정면의 사전 처리 또한 필요로 하지 않기 때문에 비파괴, 무공해, 저에너지, 환경 부하가 적은 검사 방법인 것을 알 수 있다. 향후 콘크리트 구조물의 열화 검사에서 있어서 널리 활용이 기대되어진다. □

#### 참고문헌

1. H. Kanada, Y. Ishikawa, T. Uomoto, "Utilization of Near-infrared Spectral Imaging System for Inspection of Concrete Structures", *Forth International Symposium on New Technologies for Urban Safety of Mega Cities in Asia*, 2005. pp. 129 ~ 138.
2. 金田尚志, 石川幸宏, 魚本健人, "近赤外分光イメージングによるコンクリートの分析", *コンクリート工学*, Vol.44 No.4, 2006. 4, pp. 26 ~ 32.
3. 안태호, 金田尚志, 魚本健人, "근적외선 분광법에 의한 콘크리트 진단방법" *콘크리트학회지* 제18권, 3호, pp.51-58, 2006.5
4. 안태호, 金田尚志, 魚本健人, "일본에서의 콘크리트 구조물의 비파괴 검사 현황 및 최신 기술" *한국콘크리트학회지* Vol. 19, No.1, 2007. 1, pp. 34 ~ 43.
5. 中井泉編集·日本分析化学會X線分析研究懇談會監修, "螢光X線分析の實際", 朝倉書店, 2005.10, 46 pp.
6. H. Kanada, T. H. Ahn, T. Uomoto "Non-destructive Inspection Methods for Componential Analysis of Concrete", *Proceedings of the Korea Concrete Institute*, Vol. 18, No. 2, 2006. 11. pp. 933 ~ 936.