콘크리트의 촉진염소이온 확산 시험법에 관한 연구

A Study for the Accelerated Chloride Diffusion Test of Concrete

이 용 은* 김 진 철** 이 찬 영**
Lee, Yong-Eun Kim, Jin-Cheol Lee, Chan-Young

ABSTRACT

An electric method for the rapid determination of chloride diffusion coefficient in concrete is proposed considering the electrical migration term in the Nernst-Plank equation. The experimental set-up for this method is basically that for PD index by Dhir, excluding some change in the experimental parameter values in consideration of reliability, simplicity and rapidity of the accelerated test method. Experimental results show that 30mm of specimen thickness, 10 volt of supplied potential, and 5M of chloride ion concentration are optimal.

1. 서론

염화물의 침투에 의한 철근부식은 콘크리트 구조물의 내구성에 심각한 피해를 미칠 수 있다. 최근 서해대교, 영종도 연육교와 같이 거대 해양구조물의 건설 및 주로 염화물계인 융빙제 사용량의 증가로 인해 콘크리트 구조물의 내구성을 확보하기 위한 적절한 내염대책의 수립과 염해에 의한 철근부식 예측 등의 연구가 시급히 요구되는 실정이다.

염해 대책으로는 콘크리트 표면처리, 에폭시 도막철근, 수밀 콘크리트의 시공 등 여러 가지 방법이 제안되고 있으며, 특히 콘크리트에 대해서는 염소이온 확산계수를 정량적으로 평가하여 해양콘크리트의 내구성 설계 또는 내구연한 예측에 대한 기초자료로 활용하고자 하는 연구가 오래 전부터 이루어져 왔다.

콘크리트의 염소이온 확산계수를 정량적으로 평가하기 위해서는 굵은골재와 시멘트 메트릭스 사이에 존재하는 투수성이 크고 약한 천이영역(transition zone)의 영향을 고려해야 하기 때문에 시편 특성에 맞는 적정 실험조건이 확립되어야 하며, 간편하고 신속한 실험결과를 도출할 수 있는 촉진시험방법이 제안되어야 한다.

본 연구에서는 콘크리트의 촉진 염소이온 확산시험방법에 대한 기존의 문헌을 검토하여 새로운 촉진 염소이온 확산계수 계산방법을 제안하였으며, 기존의 촉진 확산시험장치를 이용하여 염소이온 농도, 시편의 두께, 전위차 등의 실험조건이 염소이온 확산계수에 미치는 영향을 분석하므로써 신속하고 신뢰성있는 적정 실험조건을 모색하였다.

* 한국도로공사 도로연구소 책임연구원, 이학박사
** 정회원, 한국도로공사 도로연구소 연구원

2. 촉진 염소이온 확산계수 계산모델의 제안

콘크리트가 세공용액으로 포화되고 해수와 같이 염소이온 농도가 높은 환경에 접해있을 때 세공용액중의 염소이온의 이동은 확산이 주된 요인이 되며, 염소이온 확산특성을 평가하기 위해서 Fick의 제 1법칙을 이용한 확산셀 방식 또는 제 2법칙을 이용한 깊이별 염소이온량 실험결과로부터 확산계수를 추정하는 방법이 사용되어왔다.

그러나 장기간에 걸친 실험 또는 깊이별 염소이온량 측정의 번거로움 때문에 간편하고, 짧은 기간에 실험결과를 도출할 수 있는 촉진실험방법이 필요하였으며, Nernst-Plank 방정식 또는 Nernst-Einstein 방정식을 이용한 촉진 염소이온 모델 및 실험방법이 여러 연구자에 의해 제안되었다.

Dhir 등[1]은 전위차에 의한 촉진 염소이온 확산시험 결과로부터 Fick의 제 1 법칙을 이용한 모델을 제안하였으며, Tang과 Nilsson[2]은 농도차 확산과 전위차에 의한 전기이동을 동시에 고려한 해석모델을 제안하였다.

또한 Zhang과 GjØrv[3]는 확산과 전기이동의 상관관계를 Einstein 식으로부터 도출하여 확산계수를 산정하였으며, Andrade[4]는 Nernst-Einstein 방정식으로부터 전기장에서 이온의 flux를 총 통과 전류량의 함수로 나타내어 염소이온의 확산계수 평가방법을 제안하였다.

각 확산모델 및 시험방법에 따라 약간의 차이는 있겠으나 일반적으로 시멘트 경화체의 염소이온 확산계수는 수$\times 10^{-13}$m^2/sec 정도로 나타나고 있으며, Dhir의 모델에서는 전위차에 의한 염소이온 이동을 농도차 확산 항으로 고려하였기 때문에 수$\times 10^{-10}$m^2/sec으로 나타나 이 값을 PD index로 표현하고 순수 확산시험에 의한 확산계수와 상관관계가 높음을 보고하였다.

Dhir의 실험방법은 염화물의 농도를 일정하게 유지시킬 수 있다는 장점이 있는 반면 염화물의 확산계수를 직접 구하지 못하는 단점이 있기 때문에 본 연구에서는 Dhir의 시험장치를 사용하되 염화물의 확산계수를 직접 구할 수 있는 해석모델을 전위차에 의한 전기이동항을 고려하여 식 (1)과 같이 제안하였다.

$$D_{migration} = \frac{RT}{zFC_o}\,\frac{l}{\Delta E}\,\frac{V}{A}\,\frac{dC}{dt} \qquad (식\ 1)$$

여기서 $D_{migration}$: 전위차에 의한 촉진 염소이온 확산계수(m^2/sec)

z : 이온의 원자가(valence of ion), F : Faraday 상수(96,485J/V · mol)

C_0 : 초기 염소이온 농도(mol/l), R : 기체 상수(8.314J/mol · K)

T : 절대온도(K), ΔE : 전위차(vlots), ℓ : 시편두께(m)

A : 시편 단면적(m^2), V : 확산셀 용적(m^3)

dC/dt : 경과시간에 따른 확산셀에서의 염소이온농도 변화(mol/l · sec)

3. 실험개요

3.1 사용재료

본 연구에 이용한 시멘트는 국내 S사의 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였으며, 화학성분 및 물리적 성질을 표 1에 나타내었다. 굵은골재는 최대치수 19mm, 비중 2.61인 부순돌을 사용하고, 잔골재는 비중 2.61, 조립율 2.89인 세척사를 사용하였으며, 혼화제는 리그닌계 AE 감수제를 사용하였다.

표 1 보통 포틀랜드 시멘트의 물리 · 화학적 성질

화학적 조성(%)									물리적 성질	
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	L.O.I	비표면적 (cm^2/g, Blain's)	비중
20.37	5.01	3.20	63.77	3.04	2.07	0.09	0.29	2.93	3,480	3.15

2.2 실험방법

(1) 콘크리트 배합

간편하고 경제적인 콘크리트의 촉진 염소이온 확산 시험 조건의 확립 및 보통 포틀랜드 시멘트를 사용한 콘크리트의 염소이온 확산특성을 고찰하기 위하여 물-시멘트비를 40, 45 및 50%의 3단계로 변화시킨 콘크리트 배합을 표 2와 같이 제조하였다.

표 2 콘크리트 배합

구 분	슬럼프 (cm)	공기량 (%)	잔골재율 (%)	물-시멘트비 (%)	단위 중량(kg/m³)			
					시멘트	물	잔골재	굵은골재
OPC 40	12.0	4.6	41	40	468	187	640	961
OPC 45	16.2	5.6	42	45	416	187	673	970
OPC 50	14.6	5.5	43	50	374	187	703	973

(2) 촉진 염소이온 확산시험장치

본 연구에서 제안된 염소이온 확산계수 계산모델의 검증 및 적정 실험조건의 확립을 위하여 Dhir 등이 제안한 실험장치를 사용하여 시편의 두께, 염소이온의 농도 및 전압변화에 따른 염소이온 확산계수를 계산하였다.

촉진 염소이온 확산셀의 제작은 소정의 두께로 절단된 콘크리트 시편을 진공 데시케이터에서 진공포화시키고 별도 제작된 PVC 파이프에 에폭시로 고정하였으며 $Ca(OH)_2$ 포화용액을 상부셀에 넣고 정전압 공급장치로부터 10V의 전압을 인가하였다. 확산셀 외부의 염소이온 농도를 일정하게 유지하기 위하여 수중 펌프를 사용하여 실험중 계속 교반하였다.

상부셀에서 경과시간에 따른 염소이온 농도변화는 non-steady state에서는 12시간 간격, steady-state에서는 24시간 간격으로 선택성 이온 전극을 사용하여 측정하였으며, 염소이온의 농도가 약 0.1M에 도달하였을 때 실험을 종료하였다. 이것은 상부 확산셀에서의 전기분해에 의해 염소가스가 발생됨에 따라 시편의 침식과 실험자의 건강을 해칠 위험이 있기 때문이다.

4. 결과 및 고찰

4.1 시편 두께에 따른 확산특성

전이대의 영향을 감소시키기 위해서는 시편 두께를 증가시키는 것이 타당할 것으로 생각되지만 실험에 소요되는 기간이 길어지기 때문에 전이대의 영향을 최소화하면서 적정한 실험기간을 도출할 수

있는 시편두께를 결정해야 한다.

그림 1은 물-시멘트비 45%의 콘크리트에 대하여 시편의 두께를 20, 35 및 50mm로 변화시켰을 때 촉진 염소이온 확산셀에서 경과시간에 따른 염소이온 농도의 변화를 측정한 결과를 나타낸 것이다.

시편 두께가 증가함에 따라 Non-steady 상태가 지연되며, 경과시간에 따른 염소이온의 농도 증가율도 감소된다. 특히 시편두께 20mm의 경우 경과시간에 따른 염소이온 농도가 급격하게 변화되는 것으로 보아 천이대의 영향이 매우 큰 것을 알 수 있다.

그림 2는 콘크리트의 물-시멘트비가 40, 45 및 50%에서 시편두께를 20, 25, 30, 35 및 50mm로 변화시켰을 때 콘크리트의 염소이온 확산계수 변화를 나타낸 것이다. 시편의 두께가 증가함에 따라 확산계수는 감소함을 알 수 있다. 특히 물-시멘트비 45 및 50%의 경우 시편두께 30mm까지 확산계수의 감소가 현저하게 나타났으며, 물-시멘트비 40%의 경우 시편의 두께에 따른 확산계수가 큰 차이가 없다. 이는 물-시멘트비 감소에 따라 콘크리트의 조직이 밀실해지므로써 천이영역의 영향이 감소하기 때문으로 생각된다.

실험기간의 단축과 실험결과의 신뢰성 향상을 위하여 적정한 시편 두께가 결정되어야 하며, 특히 농도 확산에 의한 순수 염소이온 확산실험을 병행하는 경우에는 장기간의 실험기간이 소요되기 때문에 실험결과와 실험소요기간을 종합적으로 판단할 때 시편두께는 30mm 정도가 적정한 것으로 생각된다.

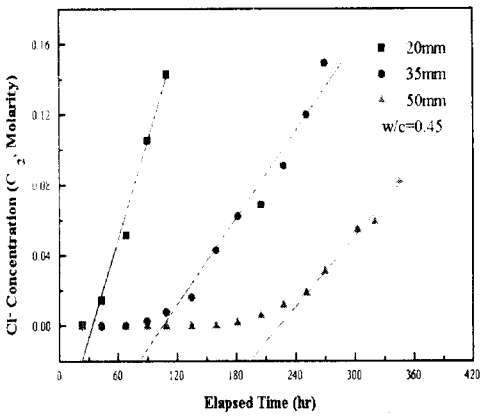

그림 1 시편두께에 따른 염소이온 농도변화

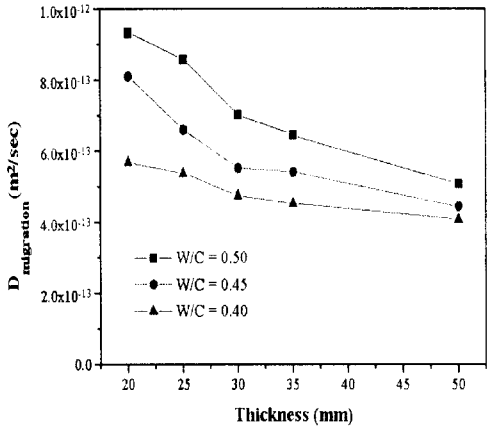

그림 2. 시편두께에 따른 염소이온 확산계수

4.2 전압변화에 따른 확산특성

그림 3은 물-시멘트비 45%, 시편두께 35mm의 콘크리트 시편양단에 5V 및 10V의 전위차를 주었을 때 확산셀의 염소이온농도변화를 측정한 결과로서 실험종료시점의 염소이온 농도를 0.1M로 가정하면 전압 10V의 경우에는 약 220시간(약 10일), 전압 5V의 경우에는 약 690시간(약 1개월) 정도가 소요되었다.

또한 시편두께 35mm의 콘크리트를 사용하여 5V 및 10V의 전기장하에서 계산된 염소이온 확산계수를 물-시멘트비별로 정리한 것이 그림 4이며, 전압이 낮아짐에 따라 확산계수도 감소함을 알 수 있다. 이는 저전압의 경우 전기이동에 의한 염소이온의 이동뿐만 아니라 농도차에 의한 확산도 고려된

모델이 제위저야함을 의미한다. 고전압을 사용할 경우 Joule 효과에 의해 발생하는 열에 의한 염소이온 확산 촉진, OH- 생성 등의 문제점이 지적되고 있으며, 전압 변화에 따른 염소이온의 확산계수 계산에 관한 Andrade 등의 연구결과에 의하면 전위차에 의한 염소이온의 이동을 촉진시키기 위해서는 10V 이상의 전압이 필요하다. 이로 미루어볼 때 10V가 적정전압으로 생각된다.

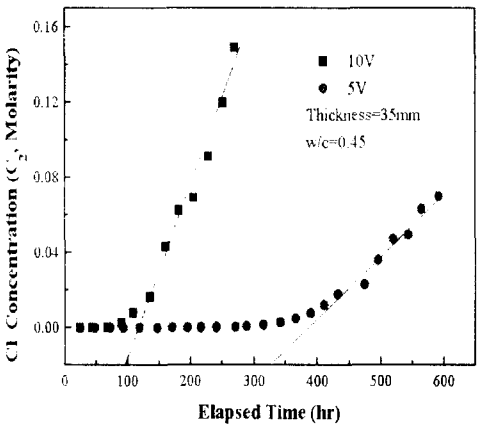

그림 3. 전위차에 따른 염소이온 농도변화

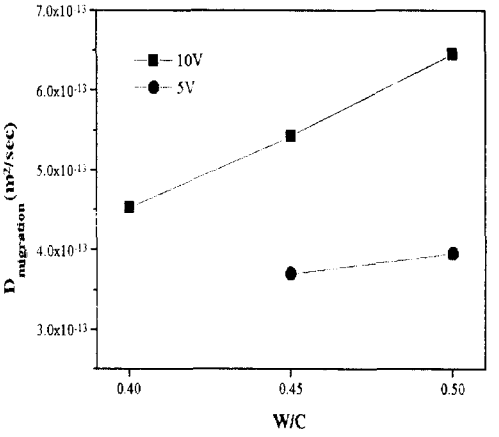

그림 4. 전위차에 따른 염소이온 확산계수

4.3 외부 염소이온 농도에 따른 확산특성

전위차에 의한 촉진 염소이온 침투 확산실험에 있어 확산셀 외부의 염소이온 농도는 실험기간을 결정하는 중요한 요인이며, 지역에 따라 차이는 있지만 해수의 염소이온 농도가 약 0.5M이다.

그림 5는 시편두께 20 및 35mm와 물-시멘트비 45%에 대하여 수조의 염소이온 농도를 해수와 유사한 0.5M 및 5.0M로 제조하였을 때 경과시간에 따른 확산셀에서의 염소이온 농도를 나타낸 것이다.

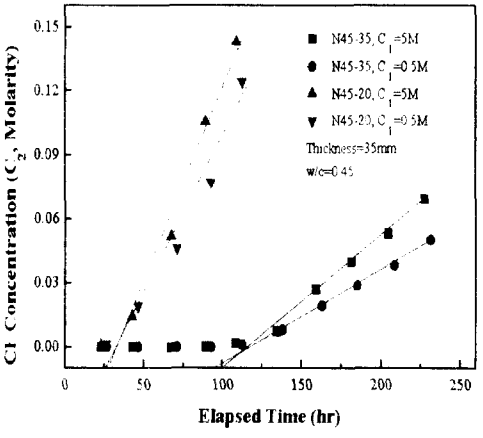

그림 5. 확산셀에서의 염소이온 농도변화

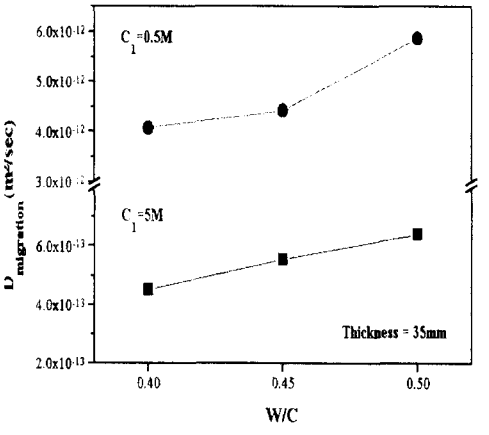

그림 6. 염소이온 농도에 따른 확산계수의 변화

수조의 염소이온 농도가 10배 차이임에도 불구하고 확산셀에서의 염소이온 농도는 큰 차이가 없음

을 알 수 있다.

또한 그림 6은 시편 두께 35mm에 대하여 물-시멘트비 40, 45 및 50%의 3단계로 변화시킨 콘크리트를 염소이온 농도 0.5 및 5M에 대하여 확산계수를 구한 결과이다. 본 연구에서 제안한 염소이온 확산계수 계산모델의 기본 가정으로부터 이론적으로는 동일한 염소이온 확산계수가 도출되어야 함에도 불구하고 0.5M 수조에서의 확산계수가 더 큰 값을 나타내고 있다.

표 3 콘크리트 표면의 염소이온 농도

수조의 염소이온농도 (Molarity)	표면 염소 이온 농도(%)	표면 염소이온 농도비(B/A)
0.5	0.803[A]	2.6
5.0	2.09[B]	

이에 대한 원인을 분석하기 위하여 용액과 접하는 콘크리트 부분을 깊이 약 10mm 이내에서 시료를 채취하여 전위차 적정법에 따른 총 염소이온량을 계산한 결과가 표 3이다.

수조의 염소이온 농도가 10배 차이임에도 불구하고 콘크리트 시편의 표면농도는 2.6배에 불과한 것은 0.5M 수조중에 있는 콘크리트 표면에서 염소이온의 농축이 일어나기 때문으로 생각되며 안정적인 실험결과의 도출을 위해서는 5M의 염소이온 농도가 적정할 것으로 생각된다.

이상의 실험결과로부터 실험결과의 신뢰성과 실험기간을 고려할 때 본 연구에서 제안한 염소이온 확산모델 및 Dhir의 실험장치를 사용한 콘크리트의 염소이온 확산시험 조건은 시편두께 30mm, 전압 10V, 수조의 염소이온 농도 5M임을 알 수 있었다.

5. 결론

콘크리트의 염소이온 확산특성을 Nernst-Plank 방정식으로부터 전위차에 의한 전기이동만을 고려한 염소이온 확산 모델을 제안하였으며, 제 실험조건이 확산계수에 미치는 영향을 고찰한 결과 간단하고 신속한 실험결과의 도출 및 신뢰성을 확보하기 위해서는 시편의 두께 30mm, 전압 10V, 수조의 염소이온 농도 5M의 조건이 적정함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Dhir, P. K., Jones, M. R., Ahmed, H. E. H., Seneviratne, " Rapid Estimation of Chloride diffusion Coefficient in Concrete", Magazine of Concrete Research, Vol. 42, No. 152, 1990, pp. 177~185
2. Tang, L., Nilsson, L., "Rapid Determination of the Chloride Diffusivity in Concrete by Applying an Electrical Field", ACI Materials J., Vol. 89, No. 1, 1992, pp. 49~53
3. Zhang, T., Gjørv, O. D., "An Electrocemical Method for Accelerated Testing of Chloride Diffusivity in Concrete", Cement and Concrete Research, Vol. 24, No. 8, 1994, pp. 1534~1548
4. Andarde, C., Sanjuan, M. A., Recuero, A., Rio, O., "Calculation of Chloride Diffusivity in Concrete from Migration Experiments, in Non Steady-state Condition", Cement and Concrete Research, Vol. 24, No. 7, 1994, pp. 1214~1228