

# 콘크리트 물성 및 시험법이 콘크리트 염화물 확산 계수에 미치는 영향

## Effects of Concrete Properties and Testing Method on Coefficient of Chloride Diffusion in Hardened Concrete

김명유<sup>\*</sup> 양은익<sup>\*\*</sup> 최중철<sup>\*\*\*</sup> 이광교<sup>\*\*\*\*</sup> 민석홍<sup>\*\*\*</sup> 이성태<sup>\*\*\*</sup>  
Kim, Myung Yu Yang, Eun Ik Choi, Joong Chul Lee, Kwang Gyo Min, Seok Hong Yi, Seong Tae

### ABSTRACT

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 this paper, an experimental study is executed to investigate the effect of concrete properties and testing method on the coefficient of chloride diffusion. Also, it is compared that the relationship between total chloride and free chloride in concrete.

According to this experiment results, w/c ratio and testing method effect on chloride diffusion coefficient of concrete. As w/c ratio is increased, diffusion coefficient in concrete is also increased. Diffusion coefficient obtained by each testing method show the different value, respectively. Also, the content of free chloride in 7days curing concrete is increased as w/c ratio is increased.

### 1. 서론

철근 콘크리트 구조물이 해양 환경에 노출될 때 가장 문제시 되는 점이 매립 철근의 부식이다. 부식이 진행되면 철근이 부피 팽창을 일으키게 되고, 발생하는 팽창압으로 인해 주위에 미세 균열이 발생하여 결국 구조물의 내구성을 감소시킨다. 이러한 철근 부식은 철근의 부동태 피막을 파괴시키는 염화물이 콘크리트 내부로 침투하여 발생한다. 최근 국내에서도 해양 콘크리트 구조물의 건설과 제설염 사용의 증가로 인해 콘크리트의 내염특성에 대하여 관심이 높아지고 있으며 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는 실정이다. 콘크리트의 내염특성을 결정짓는 가장 큰 요인 중의 하나는 염화물 확산계수이며, 이러한 확산계수를 결정짓기 위하여 많은 염화물 침투 시험법에 대한 연구 결과가 소개되었다. 그러나, 콘크리트 물성 및 시험법 자체의 영향에 대한 연구는 미진한 실정이다. 이에 본 연구에서는 콘크리트 물성이 염화물 확산계수에 미치는 영향을 검토하였고, 염화물 침투 시험법에 따른 염화물 확산계수 변화를 비교/분석하고자 하였다. 이러한 결과를 통하여 얻어진 시험법 간의 확산계수 상관관계를 통하여 타당한 염화물 평가법을 제시하고자 하였으며, 또한 콘크리트 물성에 따른 총염화물과 자유염화물의 관계를 검토하였다.

\* 정회원, 강릉대 토목공학과 석사과정

\*\* 정회원, 강릉대 토목공학과 교수

\*\*\* 정회원, 강릉대 금속재료공학과 교수

\*\*\*\* 정회원, 충청대학 건설환경 시스템과 교수

## 2. 실험 개요

### 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( $G_{max}=25\text{mm}$ )을 사용하였다. 콘크리트 물성에 따른 확산계수의 변화를 알아보기 위한 콘크리트 배합에서 슬럼프는  $10\pm2\text{cm}$ , 공기량은  $5\pm1\%$ 를 만족하도록 하였다. 특히 확산계수에 있어 공기량의 영향을 줄이기 위해서 각각의 W/C비에 대해 동일한 공기량을 확보하였다. 또한 Table 2에 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	2.59	1.01	2.65
Gravel	2.78	0.62	6.80

Table 2 Mix proportions of concrete

W/C (%)	s/a (%)	Unit weight(kg/m <sup>3</sup> )				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

### 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.

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

### 2.3. 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 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  $\varnothing 10\times10\text{cm}$  콘크리트 시험체를 사용하였고, 단기의 경우는  $\varnothing 10\times5\text{cm}$  콘크리트 시

험체를 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 측정법(A법)과 동일 재령에 대한 염화물 농도 프로파일 측정법(C법)의 2가지 방법으로 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 측정하였다. 염화물은 철근의 부식에 관여하는 자유염화물과 총염화물을 구분하여 kg/m<sup>3</sup>으로 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. 확산계수 평가는 아래 식(1)과 식(2)에 의해 결정되었다.

$$D_a = \left( \frac{x_d}{y_d \sqrt{4t}} \right)^2 \quad \text{식(1)} \quad y_d = erfc^{-1} \left( \frac{c_d - c_i}{c_0 - c_i} \right) \quad \text{식(2)}$$

여기서, 콘크리트 내부의 초기 농도를 '0'으로 가정하여 구하였다.  $C_d$ 는 실제 재령에서 변색 구간의 염화물량을 측정하여 확산계수를 결정하였다.

#### 3.2. 단기 시험법(CTH)에 의한 확산계수(B법)

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

Table 4 CTH test detail

Item	Voltage(V)	Time(hour)	F(J/Vmole)	R(J/Kmole)	T(°C)
Content	30	8	96485	8.3143	287±1

CTH에 의한 확산계수 평가는 Nernst-Einstein식에 의해 결정하였는데, 사용된 식은 아래 식(3)과 같다.

$$D = \frac{RT}{zFE} * \frac{x_f}{t} \quad \text{식(3)}$$

#### 3.3. 장기 실험 농도프로파일에 의한 확산계수(C법)

장기 실험은 Bulk Diffusion Test에 의해 비정상상태로 수행되었으며, 확산계수는 Fick's Second Law의 일반해를 통하여 평가하였다. 얻어진 시료에 대하여 총염화물량과 자유염화물량을 측정함으로써 농도프로파일을 결정하였으며, 회귀분석을 사용하여 염화물 확산계수를 구하였다. 확산계수 결정에 사용된 Fick's 제 2법칙의 일반해 식은 식(4)와 같다.

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

### 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, 화귀분석을 통하여 Fig 2와 같은 확산계수를 결정하였다. 이 결과에 따르면, W/C비가 커질수록 확산계수도 증가하였으며, 양생 재령이 7일과 28일로 달라도 W/C비에 따라 같은 경향을 보인다. 이것은 시멘트 성분 중 C<sub>3</sub>A와 같은 성분이 염화물을 구속하는데, W/C비가 커짐으로 인해 C<sub>3</sub>A양이 적어짐의 결과로 판단된다. 또한 W/C비가 작을수록 콘크리트의 내부조직이 수밀해지기 때문으로 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. 총염화물과 자유염화물에 의한 확산 계수에 있어서 같은 경향을 보였다.

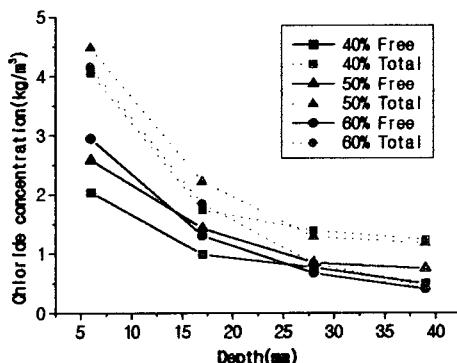


Fig 1 Chloride ion profile with W/C ratio

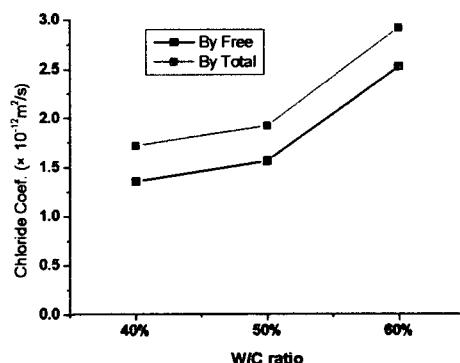


Fig 2 Coefficient of diffusion with W/C ratio

#### 4.2. 양생 재령이 확산계수에 미치는 영향

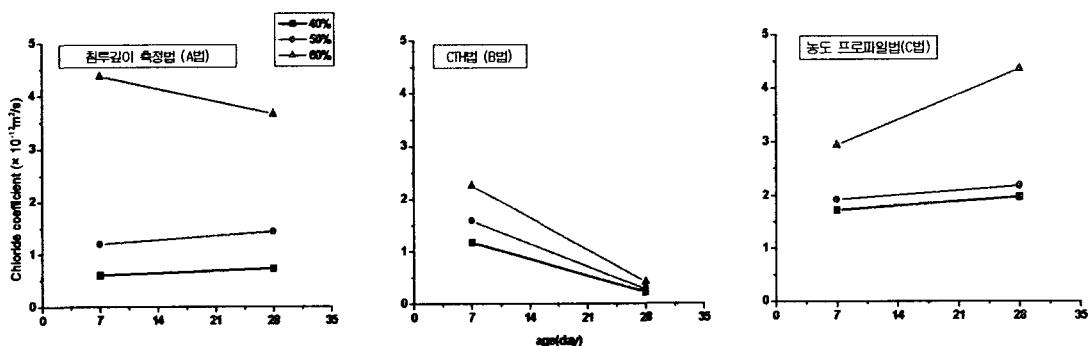


Fig 3 Coefficient of chloride diffusion with ages

일반적으로 콘크리트의 확산계수는 수화도의 영향을 받는다. 양생 재령이 길어지면 수화도가 높아지게 되고, 콘크리트 내부조직의 수밀성이 증가한다. Fig 3은 양생재령에 따른 확산계수를 각 시험별로 나타낸 것이다. Fig 3의 결과를 살펴보면, 단기 실험인 CTH시험의 경우에는 7일과 28일의 재령에 대

한 영향이 크게 나타났으나, 장기 시험법을 통하여 측정한 농도 프로파일과 침투깊이에 의한 확산계수는 양생 재령의 영향이 거의 없는 것으로 나타났다. 이에 대하여는 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

#### 4.3. 시험법에 따른 염화물 확산계수 비교

장기와 단기로 나뉘어서 수행된 본 실험에서 A, B, C 세 가지 방법으로 염화물 확산계수를 평가하였다. Fig 4는 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.

#### 4.4. W/C비에 따른 총염화물과 자유염화물의 관계

총염화물은 구속 염화물과 자유염화물의 총량을 의미한다. 염화물의 구속은 화학적 구속과 물리적 구속으로 나누어지는데, 이러한 구속의 주요인자는 시멘트 종류, 광물질 혼화재, 시멘트량과 W/C비, 양생조건, 노출조건, 염화물 도입원동을 꼽을 수 있다. 이러한 두 염화물중 직접 철근의 부식에 관여하는 자유염화물에 대해 검토할 필요가 있다. 본 실험에서는 양생조건과 W/C비에 따른 총염화물과 자유염화물의 관계를 살펴보았다. Fig 5는 두 염화물의 관계를 표현한 것이다. Fig 5에 따르면 W/C비가 증가함에 따라 자유염화물양이 증가함을 보인다. 이러한 결과는 W/C가 감소함에 따라 C<sub>3</sub>A성분이 많아지고 CSH结도 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 또한, 양생재령이 증가함에 따라 구속 염화물량의 차이가 감소하였으며, 이는 Arya등의 연구결과와 동일한 경향을 보인다.

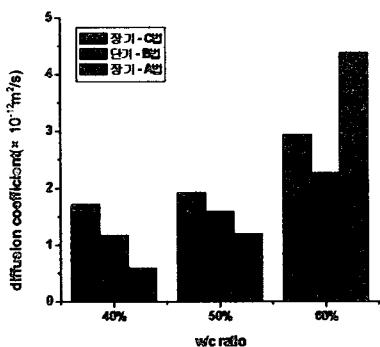


Fig 4 Diffusion coefficient with testing method

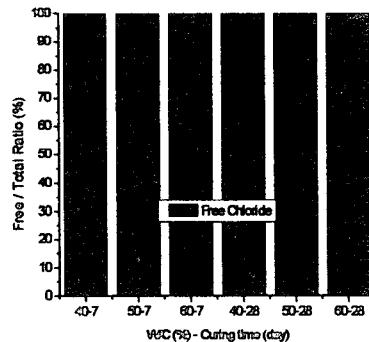


Fig 5 Relation between free chloride and total chloride

#### 4.5. 변색구간에서의 염화물의 농도

염소 이온의 침투깊이를 측정하기 위해 도입한 AgNO<sub>3</sub> 변색법의 적용을 위하여 변색 구간에서의 염화물 농도를 검토하였으며, 그 결과를 Fig 6에 나타내었다. Fig 6에서는 염화물량을 각 W/C비에 대하여 ppm으로 나타내었다.

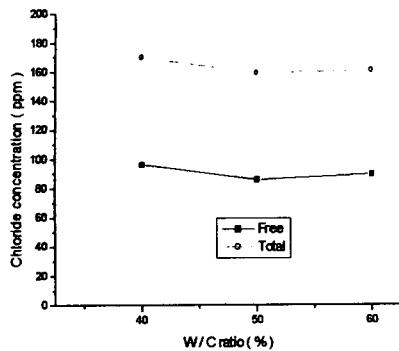


그림 6 Chloride concentration  
on colored parts

## 5. 결론

콘크리트의 물성과 시험법이 확산 계수에 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 따른 확산계수가 다르게 측정되었다. 또한 양생 재령에 따른 확산계수변화는 약간의 차이를 보였다. 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<sup>-</sup>의 영향에 대한 연구가 필요할 것으로 예상된다.

## 감사의 글

본 연구는 한국과학재단지원에 의한 목적기초연구(R05-2002-000622-0)의 일환으로 수행되었으며, 이에 관계자 여러분께 감사드립니다.

## 참고 문헌

1. Corrosion of Steel in Concrete; John P. Broomfield.
2. ASTM C 1218/1218M "Standard Test Method for Water-Soluble Chloride in Mortar and Concrete", Annual Book of ASTM Standards, 1999.
3. ASTM C 114, "Standard Test Method for Chemical Analysis of Hydraulic Cement", Annual Book of ASTM Standards, 2000.
4. Otsuki, N., Nagataki, S. and Nakashita, K., "Evaluation of AgNO<sub>3</sub> Solution Splay Method for Measurement of Chloride Penetration into Hardened Cementitious Matrix Materials", ACI Materials Journal, Nov.-Dec. 1992, 587-592.
5. 오병환외, "콘크리트 구조물의 염화물 확산거동 및 침투해석", KCI위원회 보고서, 2001.