

# 콘크리트 중의 공극 특성에 따른 전위차 염소이온 확산계수

## Effect of Pore-Characteristics of Concrete on the Diffusion Coefficient of Chloride Using the Accelerating Test Methods

문 한 영\*      김 홍 삼\*\*      최 두 선\*\*\*      오 세 민\*\*\*\*  
Moon, Han Young      Kim, Hong Sam      Choi, Doo Sun      Oh, Se Min

### ABSTRACT

Factors causing deterioration of concrete structures under marine environment are various, especially penetration and diffusion of chloride ion, carbon dioxide, and water through pore effects on the durability of concrete as well as mechanical properties of concrete. Pore of porous materials like concrete can be classified as micro-, meso-, and macro-pore. And pore of cement matrix is classified as pore which occupied by water, air void, and ITZ between cement paste and aggregates. In this study, to verify the relationship between pore of cement matrix and the property of chloride ion diffusivity, the regression analysis is produced. From the result of regression analysis, the average pore diameter more than total pore volume effects on the diffusivity of chloride ion.

Keywords : pore size and volume of concrete, diffusion coefficient of chloride ion, regression analysis

### 1. 서 론

최근 철근콘크리트 구조물의 내구성에 대한 관심이 고조되면서, 이와 관련된 연구가 국내·외적으로 활발히 진행되고 있다. 콘크리트의 내구성의 성능저하 요인으로는 동결융해의 반복 작용, 알칼리-골재반응, 콘크리트의 중성화, 각종 유해이온에 의한 화학적 침식 및 염소이온의 침투·확산에 의한 철근부식 등을 들 수 있다.

이들 중 염소이온 및 이산화탄소 등과 수분의 이동은 주로 콘크리트 중의 공극을 통해서 이루어지며, 이들의 존재는 콘크리트의 역학적 특성에 영향을 미친다.

다공성 재료인 콘크리트의 공극은 그 크기에 따라 micro pore, meso pore 및 macro pore 등으로 구분된다. 한편, 시멘트 경화체에서의 공극은 물이 차지하였던 공극과 미시성 공기가 혼합되어 발생하는 기포 및 골재와 시멘트 페이스트 사이의 경계면에서의 공극 등으로 분류할 수 있다. 물이 차지하였던 공극은 시멘트 수화물에 의하여 그 크기가 계속 감소하며 일반적으로 젤공극과 모세관공극으로 분류한다.

### 2. 실험개요

#### 2.1. 사용재료

보통포틀랜드시멘트(Normal Portland Cement, 이하 NPC라 함) 및 고로슬래그미분말(Granulated Ground Blast-furnace Slag, 이하 GGBS)을 각각 시멘트 중량의 40 및 60% 혼합(이하 각각 S4C 및 S6C라 함)하여 사용하였으며, 잔골재는 비중 2.59, 조립률 2.65인 강모래를, 굵은 골재는 비중 2.62, 최대치수 25mm인 부순돌을 사용하였다. 한편, 연행공기 및 단위수량 저감을 위하여 비중 1.09인 액상의 리그네이트 AE감수제를 사용하였다.

본 연구에서 사용된 시멘트 및 고로슬래그미분말의 화학 성분 및 물리적 성질은 표 1과 같다.

\* 한양대학교 공과대학 토목공학과 교수  
\*\* 한양대학교 산업과학연구소 선임연구원  
\*\*\* 한양대학교 대학원 토목공학과 박사과정  
\*\*\*\* 한양대학교 대학원 토목공학과 석사과정

표 1 시멘트 및 광물질 혼화제의 화학성분 및 물리적 특성

Types	Chemical composition(%)							Physical properties	
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Ig. loss	Specific gravity	Blaine(cm <sup>2</sup> /g)
NPC	19.88	4.87	3.11	61.56	2.95	2.82	2.93	3.15	3,120
GGBS	31.88	12.64	0.39	42.46	6.38	3.63	0.65	2.92	4,450

2.2. 콘크리트의 배합 및 압축강도

콘크리트의 배합은 물-결합재비를 40 및 50%로 하였으며, 4.5±1.0%의 공기량을 얻기 위하여 소정의 AE감수제를 시멘트 중량에 대하여 0.15% 사용하였다. 재령28일 동안 수중 양생 후 KS F 2405에 준하여 측정된 콘크리트의 압축강도를 측정하였다.

2.3. 실험 방법

(1) 미세공극의 크기 분포

수은압입법(MIP, Mercury Intrusion Porosimetry)으로 공극량 및 공극크기 분포를 측정하였고, 분석 대상 공극의 크기 분포는 0.003~10µm 영역이며, 규정된 식에 의하여 공극의 직경을 산정하였다.

(2) 확산셀의 구성 및 확산계수의 평가

콘크리트 중의 염소이온의 확산계수를 구하기 위하여 확산셀 장치를 구성하였다. 전해질 용액으로는 음극셀(Cell I)에 0.5M 염화나트륨(NaCl) 수용액과 포화 수산화칼슘(sat. Ca(OH)<sub>2</sub>) 수용액을, 양극셀(Cell II)에 포화 수산화칼슘 용액을 사용하였다.

확산셀을 구성하고 일정시간 동안 전위차를 가하여 염소이온의 이동을 촉진시킨 후 콘크리트 시험편을 할렬하여 0.1N AgNO<sub>3</sub> 수용액 분무하였다. 할렬면을 대상으로 5mm 간격으로 20개소에서 측정된 염소이온의 평균 침투깊이로부터 다음 식을 이용하여 비정상 상태의 촉진염소이온 확산계수(D<sub>acc</sub>)를 구하였다.

$$D_{acc} = \frac{RTL}{zFU} \cdot \frac{x_d - a\sqrt{x_d}}{t}, \quad a = 2\sqrt{\frac{RTL}{zFU}} \cdot \text{erf}^{-1}\left[1 - \frac{2C_d}{C_o}\right]$$

- |                |                      |                   |                        |
|----------------|----------------------|-------------------|------------------------|
| 여기서, R         | : 기체상수(J/mol · K)    | T                 | : 절대온도(K)              |
| L              | : 시편두께(m)            | z                 | : 이온 전자가               |
| F              | : 패러데이 상수(J/V · mol) | U                 | : 전위차(V)               |
| X <sub>d</sub> | : 비색법에 의한 침투 깊이(m)   | t                 | : 전위차의 적용시간(sec)       |
| C <sub>o</sub> | : 셀의 염소이온 농도(mol/l)  | C <sub>d</sub>    | : 비색법에 의한 반응 농도(mol/l) |
| a              | : 실험상수               | erf <sup>-1</sup> | : 오차함수의 역함수            |

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 콘크리트중의 미세공극 크기 분포 및 누적 공극량

고로슬래그미분말 혼합물과 물-결합재비가 상이한 6개 배합 콘크리트를 재령 28일에서 콘크리트의 모르타르 부분에서 채취한 시멘트 경화체의 미세공극의 크기 분포를 측정된 결과를 정리하여 나타낸 것이 그림 1~3 이다. 이들 그림에서 알 수 있듯이 물-결합재비 50%가 물-결합재비 40%에 비교하여 큰 누적공극량을 나타내었다. 물-결합재비 40%에서 미세 공극량(0.003~10µm)이 작은 이유는 결합재의 수화 시 이용가능한 공극의 분포가 물-결합재비가 낮을수록 작기 때문이다.

공극의 크기별 분포를 살펴보면 보통포틀랜드시멘트 콘크리트(NPC)의 경우 0.02~0.03 $\mu\text{m}$  영역에서 주피크가 나타난 반면, 고로슬래그미분말 혼합 콘크리트의 경우에는 대체로 0.005~0.008 $\mu\text{m}$ 영역의 공극이 가장 많이 분포하고 있음을 알 수 있다.

한편, 공극크기 분포 측정결과로부터 분석대상 0.003~10 $\mu\text{m}$  사이의 총 공극량과 평균 공극 직경을 정리하여 나타낸 것이 표 2이다.

표 2 콘크리트의 미세공극 분석 결과(공극 크기 : 0.003~10.000nm, 제령 28일)

Items Types	W/B = 40%		W/B = 50%	
	Total pore volume(ml/g)	Average pore dia.(nm)	Total pore volume(ml/g)	Average pore dia.(nm)
OPC	0.0806(100.0) <sup>*</sup>	11.5(100.0) <sup>*</sup>	0.0877(100.0) <sup>*</sup>	12.1(100.0) <sup>*</sup>
S4C	0.0655(81.3)	9.7(84.3)	0.0912(104.0)	8.3(68.5)
S6C	0.0587(72.8)	8.8(76.1)	0.0783(89.3)	7.5(62.0)

(\*)의 숫자는 NPC 40 및 50%에 대한 각 항목별 비율을 나타냄.

표 2에서 총 공극량의 측정결과는 고로슬래그미분말의 혼합률 40% 및 물-결합재비 50%인 경우를 제외하면 OPC 기준으로 10~27% 정도 감소하였다. 한편 시멘트 종류별 평균 공극 직경을 비교하면 보통포틀랜드시멘트 콘크리트의 경우 10nm 이상을 나타내는 반면, 고로슬래그미분말 혼합 콘크리트의 경우 10nm 이하로 감소되었음을 알 수 있다. 이로부터 광물질 혼화재의 사용으로 큰 공극이 작은 공극으로 변화되었음을 알 수 있다. 즉, 고로슬래그 미분말의 잠재수경성 반응에 따라 생성되는 반응생성물이 콘크리트의 큰 공극을 메워 미세 공극량이 증가되었기 때문으로 생각된다.

### 3.2. 콘크리트중의 촉진 염소이온 확산계수

콘크리트 중의 염소이온 확산특성을 파악하기 위하여 비정상상태에서 추정된 촉진 염소이온 확산계수를 정리하여 나타낸 것이 그림 4이다. 염소이온의 확산계수는 고로슬래그미분말의 혼합률이 증가할수록 물-결합재비가 감소할수록 크게 감소하였으며, Mangat 등<sup>7)</sup> 및 Tumidajski<sup>8)</sup> 등의 연구와도 유사한 결과를 나타내었다.

이는 고로슬래그미분말의 잠재수경성반응에 의하여 상대적으로 큰 공극이 감소하고 미세공극이 증가하므로 염화물 이온의 침투경로가 길어지기 때문이다. 즉 잠재수경성 및 포졸란 반응에 의하여 형성된 C-S-H 수화물이 시멘트경화체의 공극을 채우므로(pore blocking) macro pore가 적어지고 micro pore가 증가하여 미세공극 분포는 작은 공극쪽으로 이동하게 되며, 이러한 공극구조의 변화는 확산계수를 감소시킨다.

### 3.3 콘크리트중의 미세공극 특성과 촉진 염소이온 확산계수와와의 관계

콘크리트의 미세공극이 염소이온의 확산특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 콘크리트의 평균 공극 직경과 염소이온의 확산계수를 직선 회귀 분석하여 나타낸 것이 그림 5이다. 회귀 분석 결과 콘크리트의 평균 공극 직경(10nm 내외)과 염소이온의 확산계수 사이에는 결정계수 0.99이상으로 좋은 상관관계가 있는 반면 콘크리트의 총 공극량과의 회귀 분석에서는 별 상관성이 없는 것으로 나타났다

## 4. 결 론

보통포틀랜드시멘트 및 고로슬래그미분말 혼합 콘크리트의 미세공극 특성과 촉진 염소이온의 확산계수에 대하여 실시한 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 콘크리트의 누적공극량은 물-결합재비가 클수록 결합재안의 물이 차지하였던 공극이 상대적으로 많아져 수화 후에도 큰 공극량을 나타내었으며, 또한 고로슬래그미분말의 혼합률이 증가할수록

- 공극 크기 분포는 미세공극 쪽으로 이동하였다.
- 2) 콘크리트 중의 촉진 염소이온의 확산계수는 광물질 혼화제의 혼합률이 증가할수록 잠재수경성 반응으로 수화조직이 치밀해짐에 따라 공극의 연결성 감소와 굴곡도의 증가 등으로 인하여 염소이온의 확산계수가 크게 감소하였다.
  - 3) 콘크리트의 미세공극 구조와 촉진 염소이온 확산계수의 상관성을 분석한 결과 미세공극의 총량과 확산계수와의 사이에는 상관성이 없으나, 평균 공극 직경과 염소이온의 확산계수와의 사이에는 결정계수 0.99로 좋은 상관관계를 나타내었다.

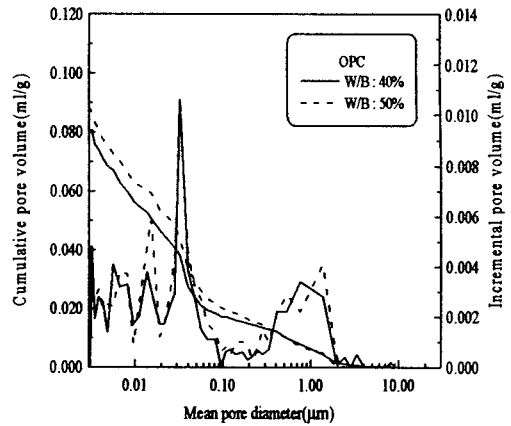


그림 1 보통포틀랜드시멘트 콘크리트

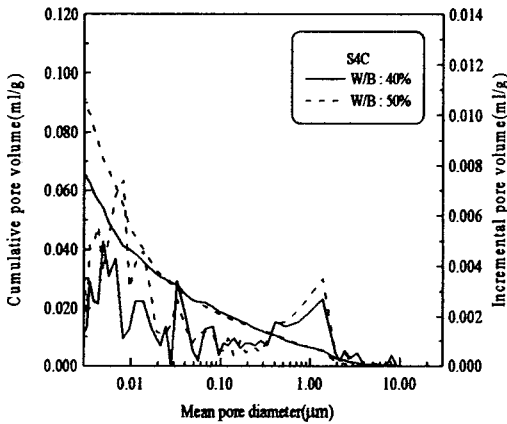


그림 2 GGBS 40% 혼합 콘크리트

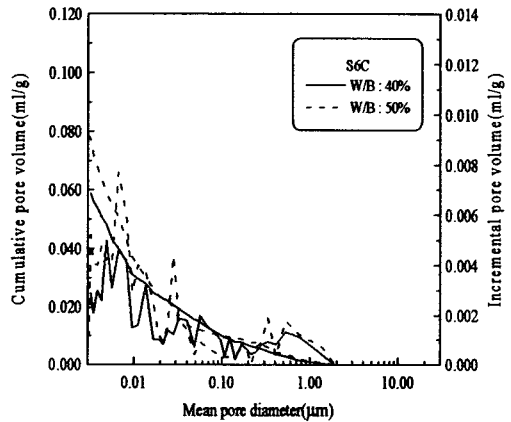


그림 3 GGBS 60% 혼합 콘크리트

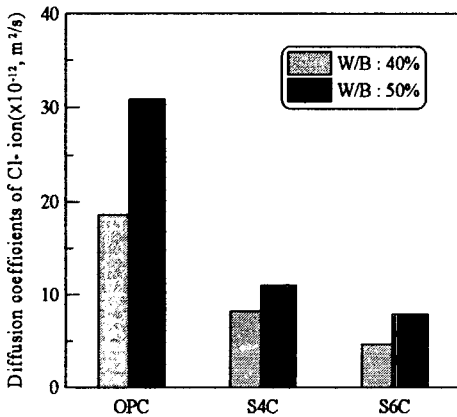


그림 4 콘크리트 종류별 염소이온의 확산계수

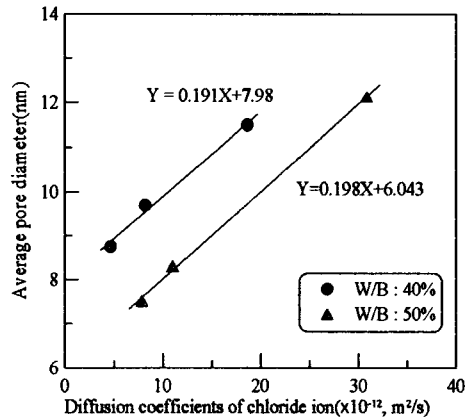


그림 5 확산계수와 평균 공극 크기와의 관계