

# 콘크리트 중의 염소이온 총량규제에 대한 합리적인 관리방법 고찰

양승규\* · 박철 · 김동석 · 엄태선 · 이종열

<쌍용양회공업 기술연구소>

河野克哉

<태평양시멘트 중앙연구소>

## 1. 서 론

콘크리트 중의 철근부식은 콘크리트 구조물의 열화에 있어 매우 중요한 인자이며, 시멘트, 해사, 배합수 등의 영향으로 콘크리트 제조시 초기에 내재하는 염소이온( $Cl^-$ ), 외부로부터의 침투 및 중성화에 의한 확산, 농축 등에 의해 철근 주변의 염소이온 농도가 높아져 발생하는 열화현상이다.

콘크리트의 열화를 촉진시키는 콘크리트 중의  $Cl^-$ 은 시멘트의 수화반응과 함께 고정화되는 고정 $Cl^-$ ( $C_b$ )과 철근부식에 직접 관여하는 자유  $Cl^-$ ( $C_f$ )의 형태로 존재한다. 시멘트의 수화에 의해 고정화되는  $C_b$ 는 시멘트의 종류 및 단위시멘트량 등의 배합조건에 따라 변하는 값으로, 직접적으로 콘크리트 중의 철근부식에는 관여하지 않는  $Cl^-$ 이다.

따라서, 콘크리트의 염해 내구성설계 및 철근부식에 대한 성능조사를 수행할 경우에는 콘크리트

의 배합, 품질, 사용환경, 특히 대상 콘크리트에 사용된 단위시멘트량 등의 다양한 영향인자를 고려하여 철근부식 임계염화물량( $C_{th}$ )을 설정할 필요가 있으나, 현재 우리나라의 경우,  $C_{th}$ 를 콘크리트의 배합에 관계없이 일률적으로 콘크리트 단위체적당의 양( $1.2kg/m^3$ )으로 규정하고 있다.

또한, 콘크리트 제조시 함유되는 염소이온에 의한 철근부식은 콘크리트 구조물의 조기열화를 발생시키기 때문에 각국에서는 콘크리트 중의 염소이온량을 규제(<표 1> 참조)하고 있으며, 한국과 일본의 경우에는  $0.3kg/m^3$  이하(콘크리트 총량규제)로, 미국과 유럽의 경우에는 사용하는 단위시멘트량에 근거하여 단위시멘트량의 0.1% 이하(시멘트 총량규제)로 규제하고 있다. 그러나, 시멘트의 수화에 의한 염소이온의 고정화, 철근부식 메커니즘 등을 고려하면, 우리나라와 일본 등에서 채택하고 있는 규제방법보다는 미국과 유럽 등에서 실시하고 있는 규제방법이 합리적인 방법이라고 판단된다.

<표 1> 각국의 콘크리트 중 염소이온 규제치

국가	시멘트	콘크리트				구 분
		방법	내용	RC	PC	
대한민국	없음	총량	Total $Cl^-$	$0.30 kg/m^3$	$0.30 kg/m^3$	fresh
일본	0.035%	총량	Total $Cl^-$	$0.30 kg/m^3$	$0.30 kg/m^3$	fresh
대만	없음	총량	W soluble $Cl^-$	$0.30 kg/m^3$	$0.15 kg/m^3$	fresh
호주	없음	총량	Total $Cl^-$	$0.80 kg/m^3$	-	fresh
중국	없음	총량	Total $Cl^-$	0.30 %	0.06 %	fresh
미국	없음	총량	W soluble $Cl^-$	0.08 %	0.06 %	hardened
유럽	0.100%	총량	Total $Cl^-$	0.20 %	0.10 %	hardened

<표 2> 시멘트 종류별 화학성분 및 광물조성

구분	화학성분(%)						광물조성(%)				Cl <sup>-</sup> (ppm)
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	
보통	20.63	5.70	3.38	60.95	2.09	0.98	42.28	27.27	9.39	10.29	150
조강	20.17	5.66	3.61	62.21	3.44	0.87	47.61	21.91	9.65	8.62	134
저열	25.40	2.98	3.35	63.40	1.99	0.52	34.58	46.74	2.23	10.19	5

이 때문에 본 연구에서는 콘크리트의 배합조건, 특히 단위시멘트량의 변화에 따른 염소이온 고정화 시험 및 철근부식실험을 행하여, 콘크리트의 단위시멘트량이 염소이온 고정화 특성 및 C<sub>m</sub>에 미치는 영향을 검토하였다. 또한, 실험결과와 모델의 계산값을 비교하여 콘크리트 중의 철근부식기구를 재확인하였으며, 성능조사 및 유지관리에 필요한 C<sub>m</sub>의 합리적인 표기방법에 대하여 고찰하였다.

## 2. 시멘트의 염소이온 고정화 특성 검토

### 2.1 사용재료

시멘트는 국내 S사의 포틀랜드 시멘트 3종류(보통, 조강, 저열시멘트)를 사용하였으며, 화학적 특성 및 광물조성은 <표 2>와 같다. 염소이온은 NaCl 특급시약을 사용하였으며, 혼합수에 충분히 용해시켜 사용하였다.

### 2.2 배합

본 연구의 배합은 물-시멘트비 및 Cl<sup>-</sup>첨가량을 일정조건으로 하였으며, 시멘트 종류 및 단위시멘트량을 변화시킨 모르타르 시험체를 제작하였다. 배합조건은 <표 3>과 같다.

### 2.3 시험방법

경화 모르타르 중의 Cl<sup>-</sup>측정은 일본의 JCI SC4에 규정되어 있는 방법에 따라 수행하였으며, Total Cl<sup>-</sup>의 추출은 2N-HNO<sub>3</sub>용액을, 수용성 Cl<sup>-</sup>의 추출에는 50℃온수를 사용하였다.

### 2.4 결과 및 고찰

2.4.1 단위시멘트량 및 재령의 경과에 따른 수용성 Cl<sup>-</sup>량의 변화

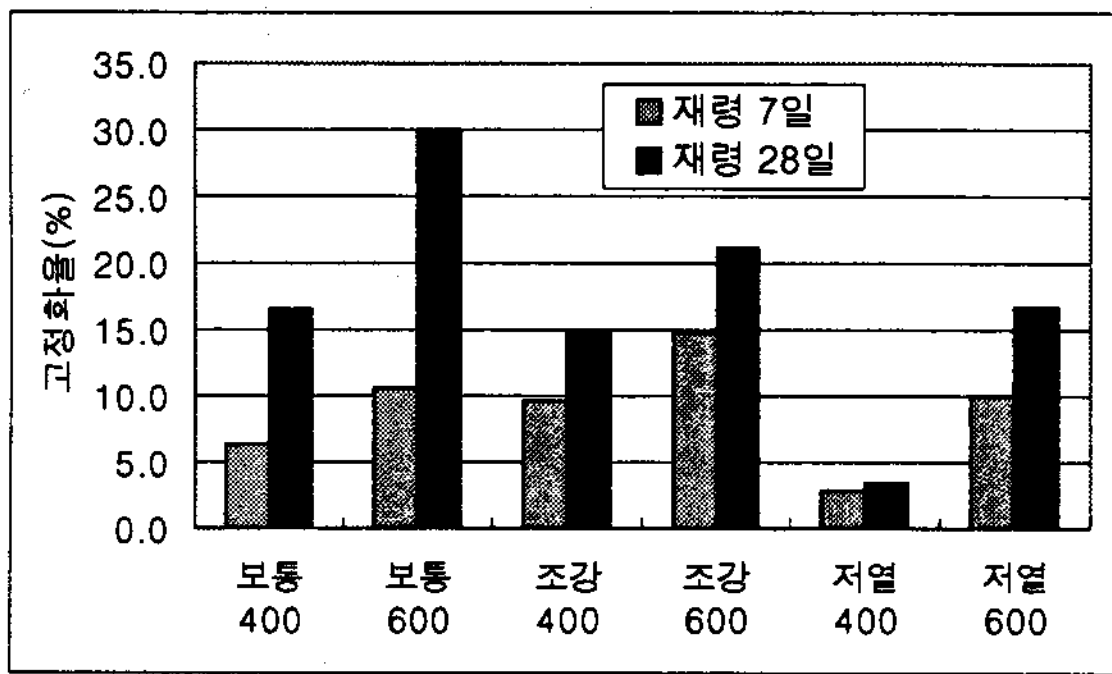
<표 4>에 시멘트와 NaCl에 의해 모르타르 중에 혼입된 Total Cl<sup>-</sup>량(계산값)과 측정에 의한

<표 3> 배합조건

배합명	W/C (%)	단위재료량(kg/m <sup>3</sup> )			NaCl (kg/m <sup>3</sup> )
		W	C	S	
보통400	60	240	400	1646	2.0 (Cl-기준: 1.2)
보통600		360	600	1169	
조강400		240	400	1643	
조강600		360	600	1164	
저열400		240	400	1653	
저열600		360	600	1180	

<표 4> Total Cl<sup>-</sup>량 및 수용성 Cl<sup>-</sup>량

구 분	혼입 Total Cl <sup>-</sup> (kg/m <sup>3</sup> )	측정 Total Cl <sup>-</sup> (kg/m <sup>3</sup> )	수용성 Cl <sup>-</sup> (kg/m <sup>3</sup> )	
			재령 7일	재령 28일
보통 400	1.260	1.245	1.167	1.040
보통 600	1.290	1.274	1.140	0.892
조강 400	1.254	1.258	1.137	1.069
조강 600	1.280	1.269	1.081	1.000
저열 400	1.202	1.184	1.150	1.143
저열 600	1.203	1.198	1.078	0.998



<그림 1> 염소이온 고정화율

Total Cl<sup>-</sup>량 및 재령의 경과에 따른 수용성 Cl<sup>-</sup>량을 나타내었다. 혼입된 Total Cl<sup>-</sup>량이 시멘트 종류 및 단위시멘트량에 따라 다른 값을 나타내는 이유는 시멘트에 포함되어 있는 Cl<sup>-</sup>량(<표 2> 참조)이 다르기 때문이다.

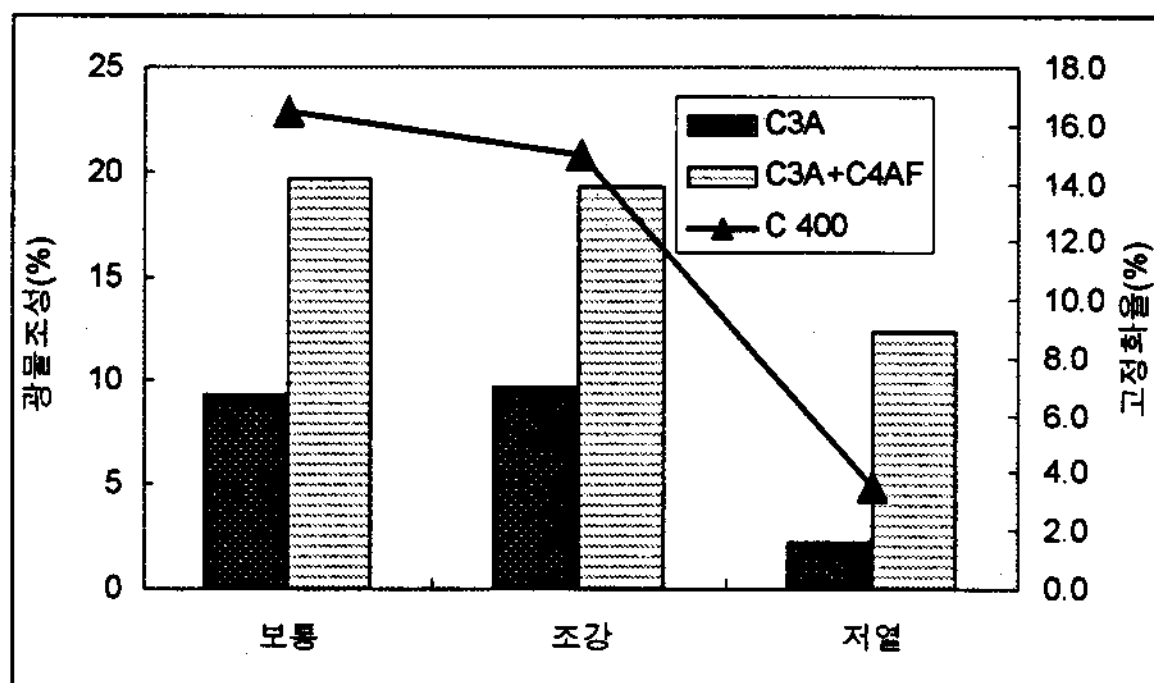
<표 4>에서와 같이 수용성 Cl<sup>-</sup>은 단위시멘트량의 증가 및 재령의 경과와 함께 감소하는 것으로 나

타났는데, 이는 모르타르 중의 Cl<sup>-</sup>이 사용된 시멘트에 의해 프리델의 염으로 고정화되었기 때문인 것으로 판단되며, Cl<sup>-</sup>의 고정화에 관여하는 인자는 시멘트의 종류 및 단위시멘트량 뿐만 아니라, 재령에도 의존함을 알 수 있다.

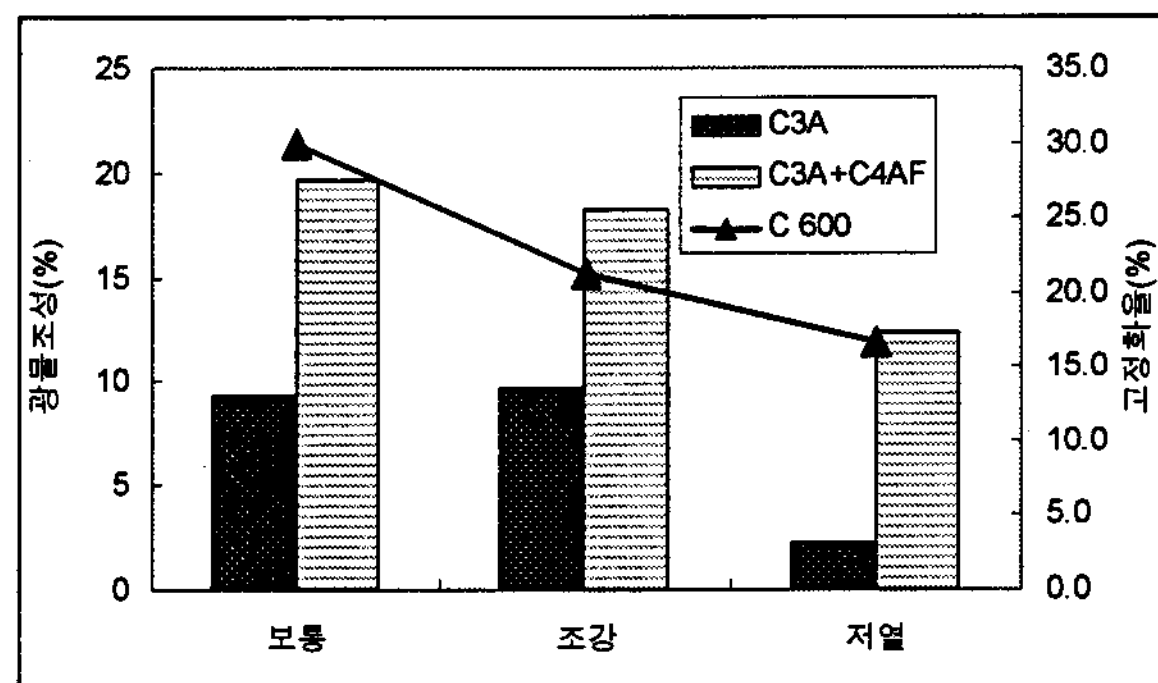
2.4.2 단위시멘트량의 변화에 따른 Cl<sup>-</sup> 고정화율

<그림 1>은 단위시멘트량 및 재령의 경과에 따른 Cl<sup>-</sup> 고정화율을 나타낸 것이다. 시멘트 종류별 고정화율은 초기 재령(7일)에서는 조강시멘트 > 보통시멘트 > 저열시멘트의 순으로 평가되었으며, 장기 재령(28일)에서는 보통시멘트 > 조강시멘트 > 저열시멘트의 순으로 나타났다.

저열시멘트의 고정화율이 낮은 것은 저열시멘트의 경우, 시멘트의 초기 수화열을 억제하기 위하여 초기강도의 발현속도가 큰 C<sub>3</sub>S의 양을 대폭 낮추고, 대신에 초기강도 발현속도가 늦은 C<sub>2</sub>S의 양을 높인 벨라이트계 시멘트로서 Cl<sup>-</sup>의 고정화에 관여하는



(a) 단위시멘트량 400kg/m<sup>3</sup>



(b) 단위시멘트량 600kg/m<sup>3</sup>

<그림 2> 광물조성비와 고정화율의 관계

<표 5> 배합조건 및 압축강도 결과

배합명	W/C(%)	S/a(%)	단위재료량(kg/m <sup>3</sup> )				소포제 (C×%)	28일 압축강도 (MPa)
			W	C	S	G		
C-300	60	58.6	180	300	1105	795	0.02	42.1
C-400			240	400	867			42.3
M-400		100	240	400	1647	0		46.9
M-500			300	500	1409			49.5
M-600			360	600	1170			44.5
M-700			420	700	932			42.6

C<sub>3</sub>A의 양 또한 3% 이하의 수준으로 낮기 때문인 것으로 판단된다.

2.4.3 시멘트 중의 간극질상과 고정화율의 관계

Robert<sup>1)</sup>와 Diamond<sup>2)</sup> 등은 C<sub>3</sub>A가 콘크리트 중의 철근부식을 유발하는 Cl<sup>-</sup>을 화학적으로 고정화하여 프리델의 염을 형성한다고 보고하였으며, Suryavanshi<sup>3)</sup> 등은 C<sub>3</sub>A 뿐만 아니라 C<sub>4</sub>AF도 Cl<sup>-</sup>을 물리·화학적으로 흡착한다고 보고하였다.

본 실험의 조건에서 포틀랜드계 시멘트의 C<sub>3</sub>A와 C<sub>4</sub>AF의 양이 Cl<sup>-</sup> 고정화에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 시멘트 종류별 광물조성비와 고정화율과의 관계(재령 28일의 경우)를 정리한 것이 그림 2 및 그림 3이다. 본 실험조건인 경우, 광물조성비와 고정화율의 관계는 C<sub>3</sub>A의 양보다는 C<sub>3</sub>A + C<sub>4</sub>AF의 양에 더 일치하는 경향으로 나타났다.

3. 철근부식 임계염화물량(C<sub>th</sub>) 검토

3.1 사용재료 및 배합

실험은 보통포틀랜드시멘트, 잔골재, 굵은 골재

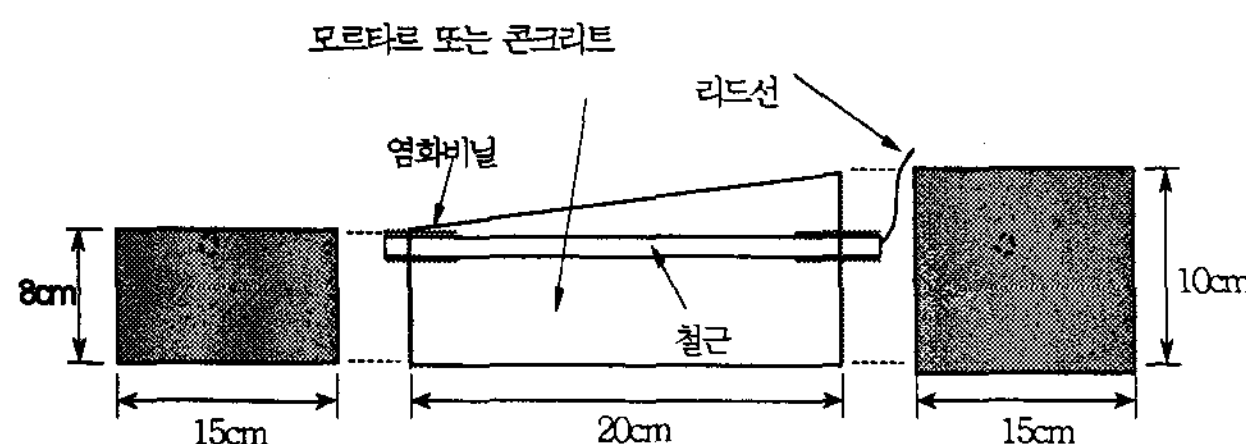
및 이형철근 D13을 사용하여, 물-시멘트비를 60%로 고정하고, 변동조건으로 단위시멘트량을 선정하였으며, 배합비 및 강도는 <표 5>와 같다. 배합명의 C는 콘크리트 시험체를, M은 모르타르 시험체를 의미하며, 각각의 숫자는 단위시멘트량을 나타낸다.

3.2 시험체의 형상 및 양생

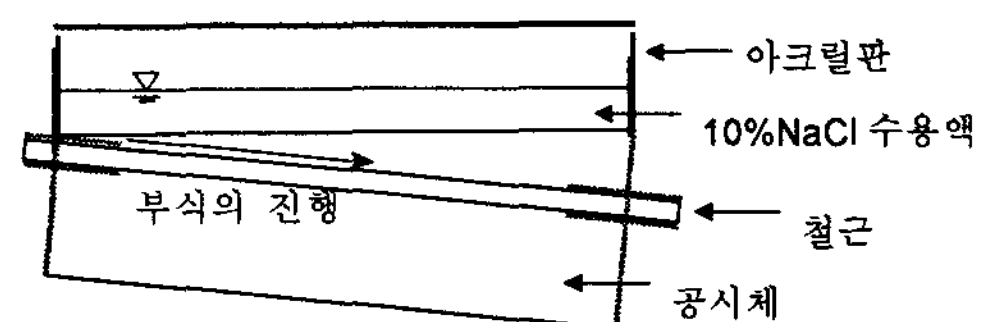
시험체는 <그림 3>과 같이 콘크리트의 피복이 연속적으로 변화되도록 배근한 모르타르 및 콘크리트 시험체를 제작하였다. 양생은 재령 28일까지 표준양생을 실시하였으며, 1일간 건조시킨 후 시험체의 상면으로부터 10% NaCl 수용액을 침투시켰다.

3.3 시험방법

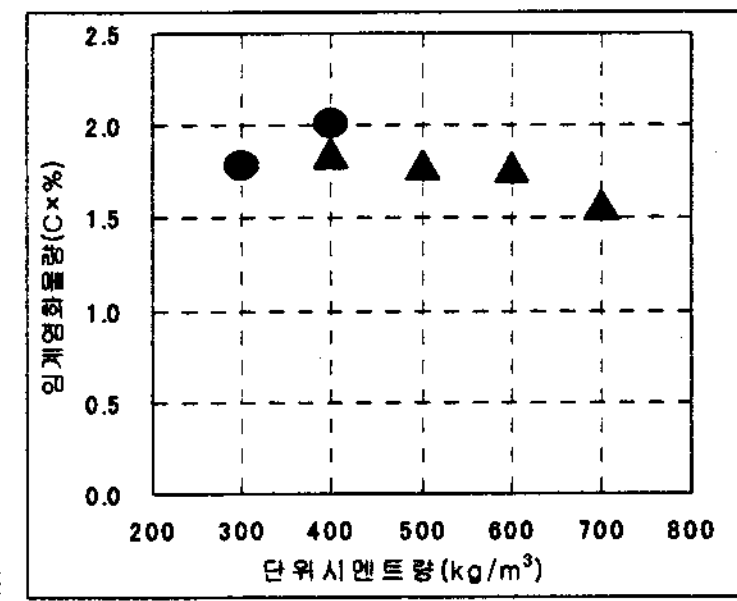
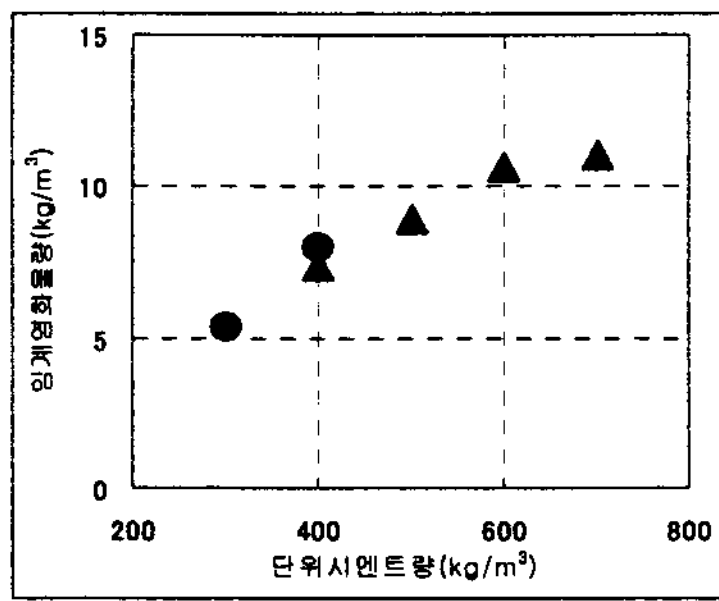
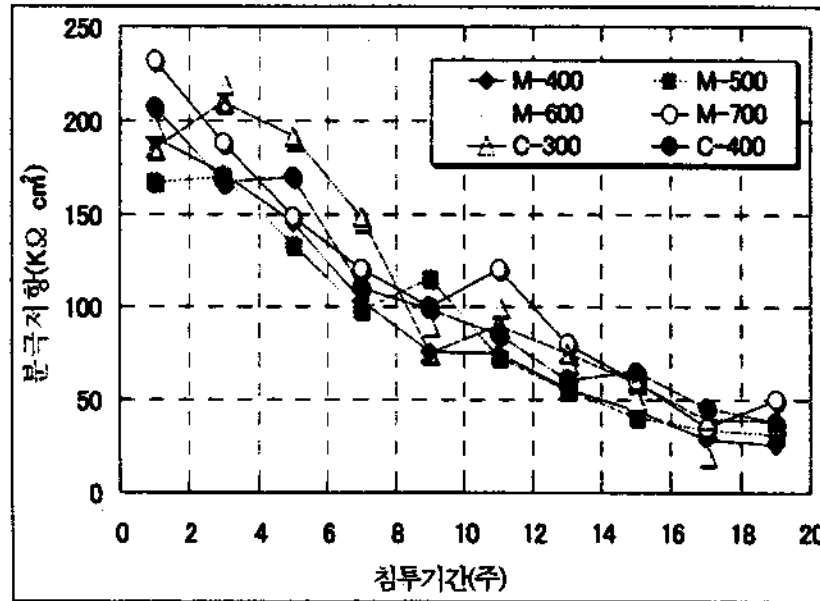
Cl<sup>-</sup> 침투방법은 <그림 4>와 같이 공시체의 상면을 Cl<sup>-</sup>의 침투면으로 하여, 공시체의 측면으로부터 부식이 진행되도록 하였으며, 부식 모니터링은 교류임피던스법을 이용하여 소정의



<그림 3> 시험체의 형상



<그림 4> 염소이온의 침투방법



<그림 5> 분극저항 경시변화 <그림 6> 콘크리트 총량표기 <그림 7> 시멘트 종량표기

침투기간이 경과한 공시체 중 철근의 분극저항을 측정하였다. 또한, 철근부식 임계염화물량을 파악하기 위하여 부식이 진행되고 있다고 판단된 시험체 내부의 CI<sup>-</sup>량을 EPMA(Electron Probe Micro Analyzer)를 이용하여 측정하였다.

### 3.4 결과 및 고찰

#### 3.4.1 철근의 분극저항 분포 및 임계염화물량

<그림 5>에 CI<sup>-</sup>의 침투기간의 경과에 의한 피복 콘크리트 10mm 부분의 분극저항의 변화를 나타냈다. 그림과 같이 철근의 분극저항은 모든 수준에서 침투기간의 경과와 함께 CI<sup>-</sup>의 침투에 의해 감소하는 경향을 보였다.

<그림 6> 및 <그림 7>은 부식이 발생된 부분의 CI<sup>-</sup>량(임계염화물량, C<sub>th</sub>)을 나타낸 것으로, 콘크리트 총량표기의 경우(<그림 6>)에는 단위시멘트량에 의해 C<sub>th</sub>가 변화하지만, 이것을 시멘트 종량표기(<그림 7>)로 나타내면 거의 일정한 값을 보이고 있음을 알 수 있다.

#### 3.4.2 모델에 의한 [CI<sup>-</sup>]/[OH<sup>-</sup>]의 계산

細川<sup>4)</sup> 등은 해석모델을 적용하여 C<sub>th</sub>를 계산하였으며, 실험결과와 양호한 상관관계를 얻었다고 보고하였다. 이 모델에 대하여 간단히 설명하면, 콘크리트 중의 Total CI<sup>-</sup>은 고정CI<sup>-</sup>(C<sub>b</sub>)과 자유CI<sup>-</sup>(C<sub>f</sub>)의 형태로 존재하기 때문에, 콘크리트 총량으로 표기한 C<sub>th</sub>(C<sub>Tth</sub>) 및 시멘트 종량으로 표기한 C<sub>th</sub>(C'<sub>Tth</sub>)를 각각 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$C_{Tth} = C_b + C_f = 0.00357 \cdot I^\infty \cdot B \cdot \alpha \cdot C_{th}^{0.3788} + \epsilon \cdot C_{th} \quad (1)$$

$$C'_{Tth} = \frac{C_{Tth}}{B} \times 100 \quad (2)$$

여기서, I<sup>∞</sup>: 결합수량, B: 단위시멘트량, α: 시멘트의 수화율, ε: 1m<sup>3</sup> 중의 공극수 체적비 ε은 시멘트 경화체의 공극률에 해당하는 것으로 생각할 수 있으며, 기존의 실험 데이터에 의하면 다음의 (3)과 같이 압축강도(f<sub>ck</sub>)의 관계로 표현할 수 있다. 이 식은 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하여 수중양생한 보통 콘크리트에 적용한다.

또, C<sub>th</sub>는 철근이 부식할 때에 공극수의 CI<sup>-</sup>농도를 공극수 단위체적당의 질량으로 표시되어, (4)와 같이 표현할 수 있다. (4)에서 35.45는 CI<sup>-</sup>의 원자량을 나타낸다. 또, K<sub>th</sub>는 공극수의 CI<sup>-</sup>과 OH<sup>-</sup>의 조성비로부터 철근부식에 관여하는 값으로 (5)와 같이 표현된다.

$$\epsilon = \frac{72.1 - f_{ck}}{2.49} \quad (\%) \quad (3)$$

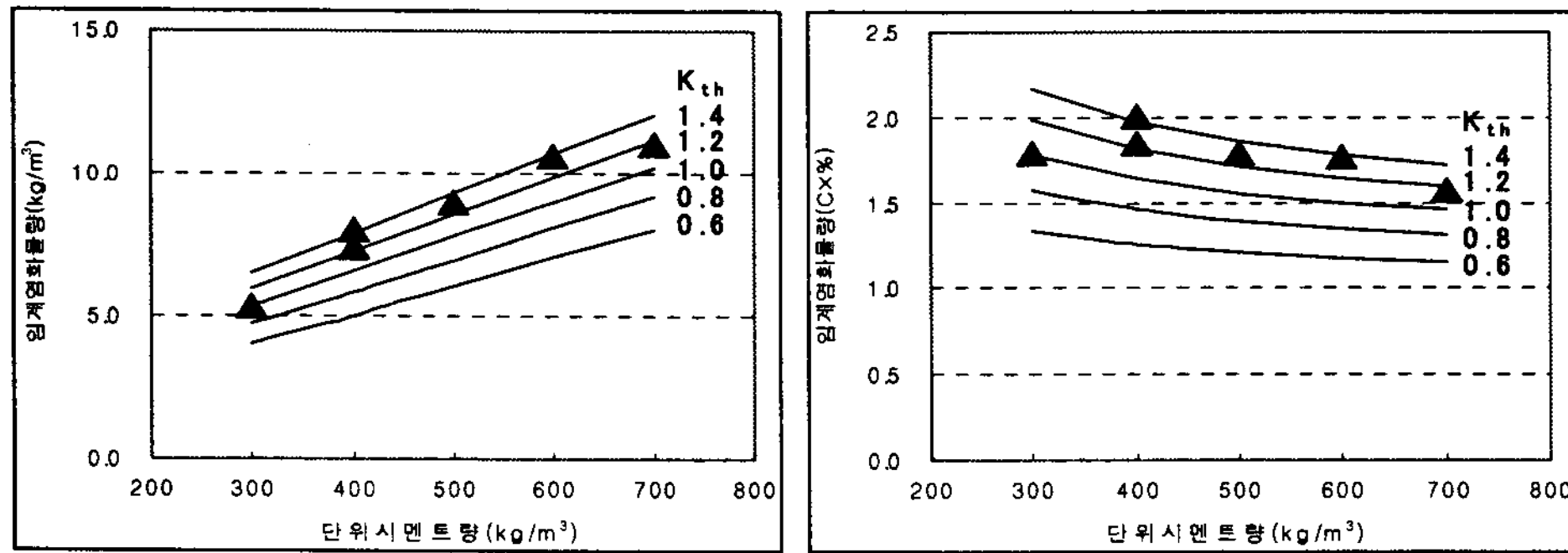
$$[C_{th}] = 10^{(pH-14)} \cdot K_{th} \times 35.45 \quad (4)$$

$$\frac{[CI^-]_{th}}{[OH^-]} = K_{th} \quad (5)$$

여기에 표현된 K<sub>th</sub>의 값은 Hausman이 실험을 통하여 제시한 0.6이 대표적인 값이다. 그러나, 기존의 연구결과에 의하면 0.6 외에도 다양한 값들이 보고되어 있으며, 이 값은 실험조건에 따라 큰 변동을 나타내는 값으로 생각할 수 있다.

이 때문에 본 연구에서는 K<sub>th</sub> 값을 변화시킨 모델의 계산치와 실험치를 비교하여, 그 결과를





<그림 8> 실험치와 계산치와의 비교(좌 : 콘크리트 총량표기, 우 : 시멘트 총량표기)

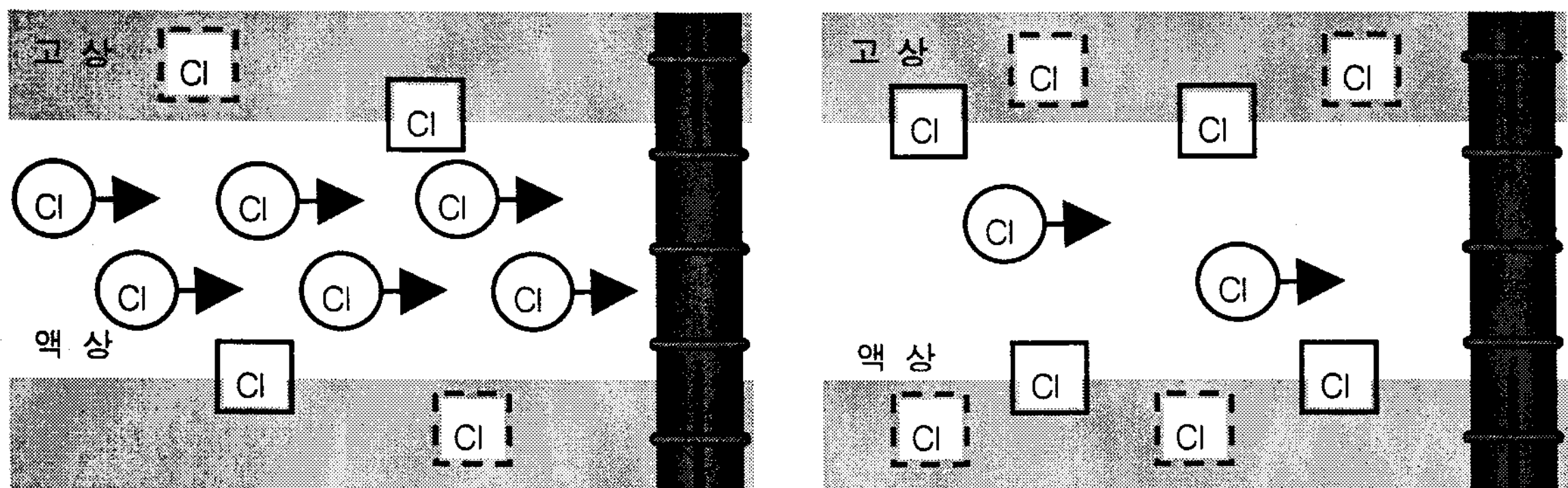
<그림8>에 나타내었다. 계산에 이용된 각 상수는  $I^{\infty}$ 는 1.25,  $a$ 와  $pH$ 는 기존의 결과치(각각 1.0 및 13.6),  $f_{ck}$ 는 <표 5>의 실측치의 평균값을 사용하였다. <그림 8>에 나타난 것과 같이 Hausman이 제시한  $K_{th}=0.6$ 을 적용한 경우의 계산치는 실험으로 얻어진  $C_{th}$ 보다 작게 나타났다.  $K_{th}$ 를 증가시키면 계산치는 실험치에 근접하게 되고,  $K_{th}=1.2$ 일 때, 계산치와 실험치가 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 이것으로부터, 본 실험에의 경우, 부식된 철근 위치의 공극수는  $Cl^-$ 과  $OH^-$ 의 조성비로 1.2 정도인 것이라고 추정된다. 이  $K_{th}$ 의 추정치에 대해서는 실험적인 검증을 해야 하지만, 염화물의 농도 구배를 일으킨 단면내에서 철근의 부식 위치 근처에 극히 조금 존재하는 공극수를 부분적으로 추출해 조성 분석하는 것은 사실상 불가능하다.

따라서,  $K_{th}$ 의 실측방법에 대해서는 추가적인

검토가 필요하겠지만, 콘크리트 중의 철근부식 기구에 의거한 모델계산에 의해서, 실험결과와 같이 단위시멘트량이 다른 배합에 있어서의  $C_{th}$ 를 설명하는 것이 가능하다고 판단된다.

#### 4. 콘크리트 중 염소이온의 합리적인 관리방법 고찰

<그림 9>는 단위시멘트량에 따른  $Cl^-$  고정화 특성의 일례를 나타낸 것으로, 모르타르 또는 콘크리트 중의  $Cl^-$  고정화 특성은 사용된 단위시멘트량에 따라 크게 변화할 수 있음을 나타낸다. 즉, 콘크리트에 사용된 단위시멘트량에 따라 고정  $Cl^-$  량이 차이를 보임에 따라, 콘크리트 중의 철근부식에 직접적으로 영향을 미치는 자유  $Cl^-$ 의 양이 변화함을 알 수 있다.



Total  $Cl^-$ (10) = 고정  $Cl^-$ (4) + 자유  $Cl^-$ (6)

(a) 단위시멘트량이 적은 경우

Total  $Cl^-$ (10) = 고정  $Cl^-$ (8) + 자유  $Cl^-$ (2)

(b) 단위시멘트량이 많은 경우

<그림 9> 단위시멘트량에 따른  $Cl^-$  고정화 특성(예)

또한, <그림 8>에 나타낸 결과는  $C_{th}$ 의 표기 방법을 현행의 콘크리트 총량표기에서 시멘트 총량표기로 변경함으로써, 단위시멘트량이 다른 콘크리트에 있어서  $C_{th}$ 를 일정값의 형태로 취급할 수 있는 것을 의미한다. 즉,  $C_{th}$ 를 시멘트 총량으로 설정하는 것이 콘크리트 중의 철근부식 기구를 반영하기 때문에 합리적이라고 판단된다.

유럽규격 EN206-1에서는 철근 콘크리트 중의  $Cl^-$ 를 시멘트 총량으로  $C \times 0.1\%$ , 또는  $0.2\%$ 로 규정하고 있다. 현재 우리나라의 경우, 콘크리트 표준시방서에서는 철근부식 임계염화물량을 일률적으로  $1.2\text{kg/m}^3$ 으로 규정하고 있지만, 이는 실제의  $C_{th}$ 가 콘크리트 총량 표기했을 경우에 단위시멘트량에 비례해 증가하는 것을 감안하면,  $Cl^-$  관련 규제사항이 콘크리트 중의 시멘트에 의한  $Cl^-$ 의 고정화 특성 및 철근부식기구에 의거하지 않은 것으로 생각할 수 있으며, 시멘트 총량 표기를 채용하는 것으로, 이러한 불합리한 점을 해소할 수 있을 것으로 판단된다.

한편, 본 연구의 경우에는 실험으로 얻은  $C_{th}$ 는 기존의 연구결과 보다 상당히 큰 것으로 나타났다으며, 이는 본 실험에서는 시험체 제작시 블리딩이나 기포를 최대한 저감시켜 철근과의 밀착성이 충분히 확보되었기 때문인 것으로 판단된다. 기존의 연구결과에서도 시멘트 경화체와 철근의 밀착성이 부식에 미치는 영향은 큰 것으로 알려져 있다.

따라서, 본 실험에서 얻은  $C_{th}$ 의 값을 콘크리트 중의  $C_{th}$ 로 그대로 적용할 수는 없으나, 현실을 고려한 적절한 규제치로서의  $Cl^-$ 량을 고려하는 것과 동시에,  $C_{th}$ 의 표기방법으로서 시멘트 총량표기를 채용하는 것이 시멘트에 의한  $Cl^-$ 의 고정화 및 철근의 부식원리를 반영한 콘크리트의 배합적 요인 등을 고려할 수 있기 때문에 합리적인 표기방법인 것으로 판단된다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 시멘트 종류 및 단위시멘트량이 다른 모르타르 중에서의  $Cl^-$  고정화 특성 및 단위시멘트량이 다른 콘크리트에서의 철근부식 임계염화물량( $C_{th}$ )을 실험적으로 산출하였으며,

다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 모르타르 중의 염소이온의 고정화율은 단위시멘트량의 증가에 비례하며, 재령에도 의존하는 것을 알 수 있었다.
- 2) 염소이온 고정화 특성은 시멘트 광물조성에 따라 변화하며, 본 실험조건에서는  $C_3A$ 의 양보다는  $C_3A + C_4AF$ 의 양에 더 일치하는 것으로 나타났다.
- 3) 콘크리트 중의 철근부식 임계염화물량은 콘크리트 단위 체적당의 양으로서 표기(콘크리트 총량표기)했을 때, 단위시멘트량의 증가에 비례하는 형태로 증가하지만, 단위시멘트량당의 양으로서 표기(시멘트 총량표기)했을 경우에는 단위시멘트량에 의하지 않고 거의 일정하게 됨을 알 수 있었다.
- 4) 본 연구의 실험결과와 기존의 해석모델을 적용하여  $[Cl_{th}]/[OH^-]$ 의 값을 검토한 결과, 본 연구의 경우에는 약 1.2가 됨을 알 수 있었다.
- 5) 염소이온 고정화 특성 및 철근부식 임계염화물량이 단위시멘트량 등의 콘크리트 배합조건에 따라 변화하는 것을 고려하면, 콘크리트 중의 염소이온 규제는 시멘트에 의한 염소이온 고정화 특성 및 철근부식 메커니즘이 반영된 시멘트 총량규제가 합리적인 방법이라고 판단된다.

## < 참 고 문 헌 >

1. M. H. Robert, Magazine of Concrete Research, Vol.14, p.143, 1962.
2. S. Diamond, Cement and Concrete Research, Vol.8, p.97, 1986.
3. A. K. Suryavanshi, J. D. Scantlebury and S. B. Lyon, "Mechanism of Friedel's Salt Formation in Cement Rich in Tri-Calcium Aluminate", Cement and Concrete Research, Vol.26, No.5, pp.717~727, 1996.
4. 細川佳史, 森大介, 山田一夫, 大竹淳一郎, "コンクリート中における塩化物イオンの鋼材発錆限界濃度の表記に関する一考察", 콘크리트工学年次論文集, pp. 909-914, 2004.