

콘크리트의 촉진염화물 침투시험 방법에 대한 고찰

김진철·안태송 (도로공사 재료연구실장 공학박사)

1. 서 론

콘크리트구조물의 설계단계에서부터 구조물의 기능과 환경조건을 고려한 내구연한을 산정하고, 경제성의 원칙에 입각하여 산정된 내구연한에 도달하기 위한 재료, 배합, 시공방법 등 내구설계에 대한 연구가 시급히 요구되고 있다.

해양환경에 노출된 콘크리트 구조물의 염화물 침투에 의한 철근부식을 방지하기 위하여 콘크리트 관련 시방서에서는 건설당시 콘크리트에 함유될 수 있는 염화물 함유량의 한계값을 제시하고 있으며, 최근 개정된 철근콘크리트 구조 설계기준에서는 내구성 향상을 위한 제규정을 강화하고 있는 실정이다.

건설 당시에는 강화된 규정과 엄격한 품질관리에 의해 염화물의 함유량이 낮은 콘크리트 일지라도 해양환경 또는 동절기 응빙제 살포 등 시간이 경과하면서 염화물이 침투되는 염해환경에 노출된 콘크리트의 내구성 향상을 위한 시방규정은 단순히 물-시멘트비, 단위수량 등에 대한 정상적인 부분에 대한 규정만이 존재하므로 사용중인 콘크리트 재료, 배합에 대한 합리적인 평가기준의 마련이 시급히 요청된다.

또한 콘크리트의 염해대책으로 연구중인 콘크리트 표면처리, 에폭시 도막철근, 전기방식 등의 방식(防蝕) 방법은 철근부식 억제에는 크게 기여하겠지만 국

내의 시공실적이 매우 적기 때문에 설계단계에서부터 방식효과에 대한 많은 논란이 예상되며, 재료비를 포함한 건설비용이 크게 소요되는 문제점도 간과해서는 안될 것으로 생각된다.

염해환경에 노출된 콘크리트 구조물의 내구성 향상을 위하여 시급히 해결해야 할 과제가 많겠지만 사용되는 콘크리트의 염화물 확산계수는 시간경과에 따르는 염화물의 침투깊이 및 침투량에 대한 중요한 기초 자료로서 콘크리트의 내구성을 합리적으로 평가할 수 있는 지표로 활용될 수 있을 것으로 생각된다.

염화물 확산계수를 정량적으로 평가하고자 하는 시도는 오래전부터 이루어져 왔으며, 많은 시험방법도 제안되고 있으나 통일된 규격의 정비는 아직 이루어지지 못하고 있는 실정이다. 특히 콘크리트는 굵은 골재와 시멘트 매트릭스 사이에 존재하는 투수성이 크고 약한 천이영역(transition zone)의 영향요인을 고려해야 하기 때문에 시편 특성에 맞는 적정 실험조건이 확립되어야 하며, 간편하고 신속한 실험결과를 도출할 수 있는 촉진시험 방법이 제안되어야 한다.

본 연구는 해양환경과 같이 고농도의 염화물이 접하는 환경에서 콘크리트의 염화물 확산계수를 정량적으로 평가하기 위해서 기존의 연구자들에 의해 제안된 해석모델과 실험방법에 대하여 논의하고 최적

의 해석모델 및 실험조건을 제시하는데 그 목적을 두었다.

2. 촉진염화물 확산시험

전위차에 의해 염화물의 침투를 가속화시킨 촉진 염화물 침투 실험방법 및 해석모델에 대한 기존의 연구결과를 정리하면 다음과 같으며, 상세한 시험방법은 관련 문헌을 참조하기 바란다.

가. Tang과 Nilsson Model

전해질 용액에서의 이온의 물질이동 방정식인 Nernst-Planck 방정식을 나타내면 (식-1)과 같으며, 이 식은 농도차에 의한 확산(diffusion), 전위차에 의한 전기이동(migration) 및 전해액 자체의 대류(convection)의 향으로 구성되어 있다.

$$J = -D \frac{dC}{dx} - \frac{zF}{RT} DC \frac{d\phi}{dx} + Cv \quad (\text{식-1})$$

Flux = diffusion + migration + convection

여기서, J : mass flux ($g/m^2 s$)

D : diffusion coefficient (m^2/s)

C : concentration (g/m^3)

x : distance (m)

z : electrical charge

F : Faraday constant ($J/V \cdot mol$)

R : gas constant ($J/mol \cdot K$)

T : absolute temperature (K)

ϕ : Electrical Potential (V)

v : velocity of solution (m/s)

Tang과 Nilsson은 이 방정식으로부터 물질이동을 농도차에 의한 확산의 향과 전기이동에 따른 향의 합으로만 고려한 (식-2)를 제안하였으며, 이 식

에 대한 해는 (식-3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$J = -D \frac{dC}{dx} - \frac{zF}{RT} DE \cdot C \quad (\text{식-2})$$

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[e^{ax} \operatorname{erfc} \left(\frac{x+aDt}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erfc} \left(\frac{x-aDt}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (\text{식-3})$$

여기서, C_0 : 초기 염화물 농도, $a = \frac{zFe}{RT}$

(식-3)으로부터 염소이온의 확산계수 산정은 실험결과로부터 구한 염화물 농도 profile을 curve-fitting하여 구하는 대단히 복잡한 과정이 필요하다. Tang과 Nilsson은 이러한 과정을 쉽게 하기 위하여 염소이온 농도 profile로부터 농도의 기울기가 변하는 점 x_1 와 수치해석을 사용하여 구한 점 x_2 의 상관관계로부터 확산계수를 계산하고 있다. 즉, 염소이온에 대하여 전하 $z = -1$, 전기장 $E = -600V/m$, 온도 $T = 297K (25^\circ C)$ 일 때 염화물의 확산계수는 (식-4)와 같이 계산할 수 있다.

$$D = 1.189 \times 10^{-11} \left(\frac{x_2 - 1.061x_1^{0.589}}{t} \right) \quad (\text{식-4})$$

나. Andrade Model

Nernst-Planck 방정식으로부터 일정한 전기장이 작용할 때 물질이동은 전기이동에 의해서만 이루어진다고 가정하여 염화물의 농도변화는 Fick의 제2법칙과 유사한 (식-5), 해는 (식-6)과 같이 나타내었다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{zFE}{RT} D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{식-5})$$

$$C = C_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{\frac{FzE}{RT} Dt}} \right) \quad (\text{식-6})$$

그러나 Andrade가 가정한 것처럼 일정한 전기장이 작용할 때 확산에 의한 염소이온의 농도변화가 매우 적기 때문에 무시하고 전기이동(migration) 항만을 고려한다면 Nernst-Planck 방정식에서 시간에 따른 염소이온의 농도변화는 (식-5)가 아닌 (식-7)과 같이 제안되어야 하며 이에 관한 사항은 Tang과 Nilsson에 의해서도 논란이 제기되었다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{zFE}{RT} D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{식-7})$$

다. 급속 염소이온 투과실험

Whiting에 의하여 제안된 실험방법으로서 짧은 시간내에 시편의 염소이온 투과성 실험결과를 얻을 수 있는 방법으로 ASTM C 1202, AASHTO T-277 등에 규정되어 있다. 실험방법은 콘크리트 시편 양쪽에 0.3M NaOH과 0.3% NaCl 수용액을 넣고 6시간 동안 양단에서 60Volt의 정전압을 흘려 통과되는 총전하량을 구하여 시편의 염소이온 투과성을 측정한다. 통과전하량이 클수록 시편속으로의 염소이온의 투과성이 큰 것으로 정의한다.

그러나 본 실험방법은 콘크리트의 전기전도성을 측정하는 실험방법으로서는 적절하나 콘크리트 중의 염소이온 침투특성의 정량적 평가 및 확산계수를 구하는 실험방법으로는 적절하지 못한 것으로 평가되고 있다.

라. Dhir Model

정상상태에서 농도차에 의한 염소이온의 확산특성은 Fick의 제1법칙으로 설명될 수 있으며, 염화물의 운동을 고려한 mass flux에 관한 (식-8)로부터 염화물의 확산계수는 (식-9)와 같이 정의할 수 있다.

$$J = -\frac{1}{A} V \frac{dC_2}{dt} \quad (\text{식-8})$$

$$\ln(C_1 - C_2) = -\frac{D_e A}{V l} (t_n - t_o) + \ln C_1 \quad (\text{식-9})$$

그러나 본 해석모델로부터 계산된 염화물 확산계수는 $\times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 의 향으로 나타나 일반적인 확산실험 결과인 $\times 10^{-8} \sim \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ 와는 큰 차이를 보이기 때문에 Dhir는 촉진실험으로부터 구한 확산계수를 PD index로 하여 농도차에 의한 확산계수와 상관관계로부터 콘크리트의 확산계수를 추정하고 있다.

마. Zhang과 Gjrv Model

염화물의 확산과 전기이동에 관한 상관관계를 나타낸 Einstein 식으로부터 정상상태에서는 계가 평형을 이루기 때문에 콘크리트 내부에 유입된 염소이온의 flux와 통과한 flux는 동일하므로 콘크리트의 확산계수는 (식-10)과 같이 얻어진다.

$$D = 300 \frac{kT}{ze_o E} \frac{V}{C_o A_o} \frac{dC}{dt} \quad (\text{식-10})$$

여기서, e_o : 전자의 전하 ($4.8 \times 10^{-10} \text{ e.s.u.}$)

k : Boltzman 상수 ($1.38 \times 10^{-16} \text{ erg} \cdot \text{K}^{-1}$)

바. Andrade Model

Mass flux와 통과전하량의 상관관계를 나타낸 Nernst-Einstein 식으로부터 전기장에서 이온의 flux를 총통과 전류량의 함수로 고려하여 염화물의 확산계수를 (식-11)과 같이 정의하였다.

$$D_{eff} = \frac{RT}{nF^2} \Delta c = \frac{RT}{nF^2} \cdot \frac{it_c}{\Delta E} \cdot \frac{l}{A} \cdot \frac{1}{C_{cl} z_{cl}} \quad (\text{식-11})$$

여기서, i : 총통과 전류

t_i : transference number

Andrade에 의해 제안된 (식-11)은 용액의 전도성에 영향을 받지 않기 때문에 transference num-

ber는 이온과 이온 사이의 상호작용이 없는 것으로 가정하여 (식-12)와 같이 계산된다.

$$t_{cr} = \frac{|z_{cr}| \lambda_{cr} C_{cr}}{\sum |z_{cr}| \lambda_{cr} C_{cr}} \quad (\text{식-12})$$

그러나 Delagrave 등의 실험결과에 따르면 계산에 의한 transference number와 실험에 의한 측정값 사이에는 시편의 종류에 따라 1.5~7배 정도의 차이가 발생하며, 그 이유에 대해서는 명확하지 않은 것으로 보고되고 있으므로 콘크리트의 염소이온 확산계수 산정에서 Andrade 모델을 사용하는 것은 문제가 있을 것으로 생각된다.

사. 염화물 확산계수 계산모델의 제안

Nernst-Planck 방정식으로부터 콘크리트의 양단에 적정한 전위차가 가해질 경우 확산과 대류에 의한 영향을 무시할 수 있으므로 본 해석모델에서는 염화물의 이동은 (식-13)과 같이 정의할 수 있다.

$$J = -\frac{zF}{RT} DE \cdot C \quad (\text{식-13})$$

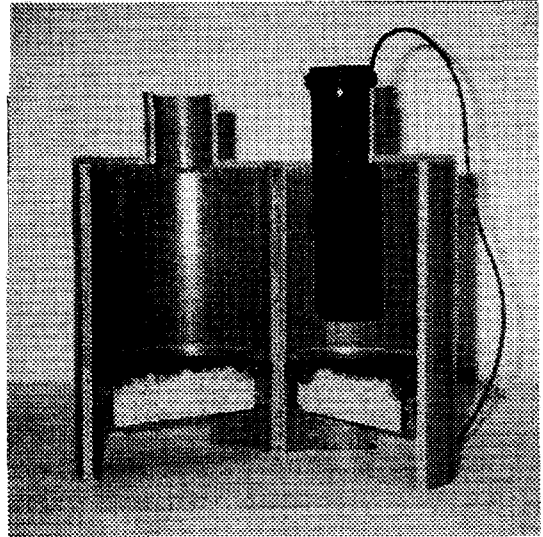
Dhir의 해석모델로부터 염화물의 운동을 고려한 (식-9)로부터 염화물의 확산계수는 (식-14)와 같이 정의할 수 있다.

$$D_{migration} = \frac{RT}{zFC_1} \frac{l}{\Delta E} \frac{V}{A} \frac{dC_2}{dt} \quad (\text{식-14})$$

3. 염화물 확산계수 산정을 위한 실험조건

가. 공시체 제작

소정의 재령까지 원주형 공시체 ($\phi 100 \times 200 \text{mm}$)를 양생하여 공시체의 타설방향에 대하여 15mm를 제거하고 소정의 두께로 절단하고 3시간 동안 1mm Hg 진공데시게이터에서 진공상태로 유지된 후 18시간



〈그림-1〉 촉진염화를 확산셀

동안 이온교환수에 침지되었다. 진공포화과정을 거친 시편은 별도 제작된 PVC 파이프에 에폭시로 고정하여 파이프와 콘크리트의 계면에서 염화물 이온의 침투를 방지하였으며, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 포화용액을 파이프내에 넣고 정전압 공급장치로부터 직류전압을 인가하였으며, 〈그림-1〉은 본 실험에 사용된 확산셀을 나타낸 것이다.

정전압 공급장치로부터 음극(cathode)은 5M 염화물 용액수조의 스테인레스 스틸(ANSI 316) 판에 양극(anode)은 파이프 상단의 탄소봉(graphite rod)에 각각 연결하였다. 또한, 수조의 염화물 농도가 실험중 국부적으로 감소되는 것을 방지하기 위하여 수중펌프를 이용하여 실험중 계속 교반하였다.

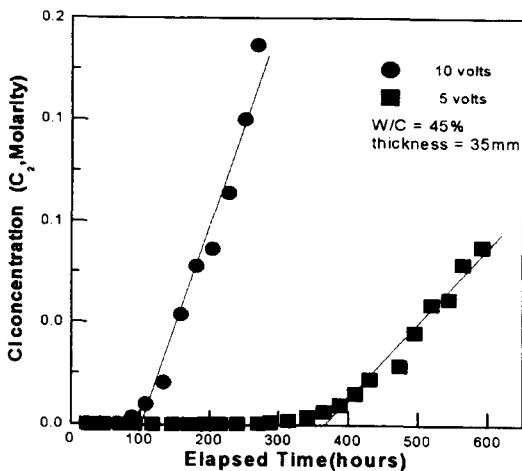
나. 전위차에 따른 확산특성

촉진실험은 전위차에 의해 염화물의 이동속도를 크게 하므로 전위차가 클수록 실험기간은 단축된다. 그러나 AASHTOT 277과 같은 급속 염화물 침투저항성 실험(rapid chloride penetration test)과 같

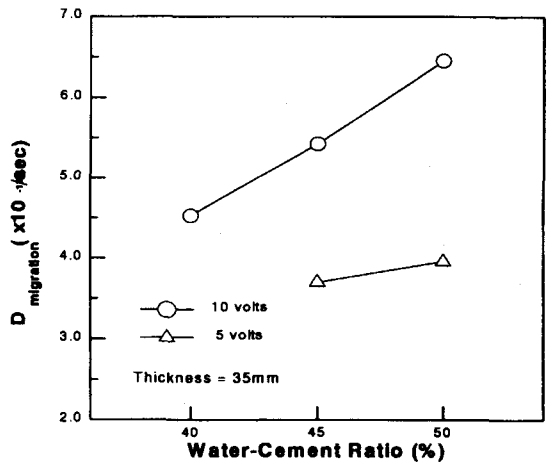
이 60V의 고전압을 사용하면 이온의 이동속도가 매우 빠르기 때문에 시편을 통과한 염화물의 농도측정이 불가능하고, 급속한 염화물의 이동에 따라 부가적인 염화물의 확산발생, 고전압을 사용하므로써 Joule 효과에 의한 발열 등의 문제점이 있으므로 촉진시험의 조건은 시험기간의 단축뿐만 아니라 재료 또는 배합에 대한 특성을 반영할 수 있어야 한다.

〈그림-2〉는 물-시멘트비 45%, 시편두께 35mm인 시편에 대하여 전위차를 5V 및 10V로 변화시켰을 때 경과시간에 따른 염화물 농도변화를 측정한 결과로서 실험종료 시점의 염화물 농도를 0.1M (mol/l)로 가정하였을 때 전위차 10V의 경우에는 약 220시간(10일 정도), 5V의 경우에는 약 690시간(30일 정도)이 소요됨을 알 수 있으며, 확산속도가 느린 5V의 경우에는 농도차에 의한 염화물 확산도 영향을 미칠 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서 제안된 확산계수 계산모델의 기본 가정에 위배될 가능성을 배제할 수 없다.

물-시멘트비를 3단계로 변화시킨 콘크리트의 전위차 변화에 따른 염화물 확산계수 계산결과를 나타낸 것이 〈그림-3〉이다. 전위차 10V의 경우에는 물-



〈그림-2〉 전위차에 의한 염화물의 농도변화



〈그림-3〉 전위차에 의한 염화물 확산계수

시멘트비가 증가함에 따라 확산계수가 직선적으로 증가함을 알 수 있으나 5volt의 경우에는 큰 차이가 없음을 알 수 있다.

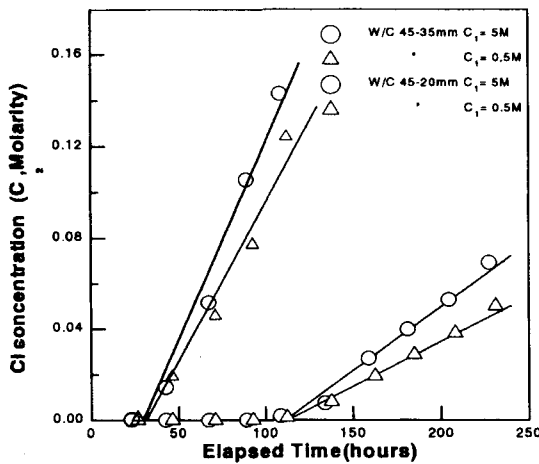
또한 염화물 확산계수 계산식에서 전위차의 영향을 고려하고 있기 때문에 실험결과는 전위차에 관계없이 유사한 값을 나타내어야 함에도 불구하고 전위차가 감소함에 따라 확산계수도 감소함을 알 수 있다. 본 연구에서 제안한 확산계수 계산식과 같이 Nernst-Planck 방정식에서 전위차에 의한 물질이동만을 고려하기 위해서는 단기간내에 실험이 종료되어야 하며, Dhir, Andrade 등의 연구결과에서도 확산의 영향을 배제하기 위한 적정 전위차는 10V 정도로 보고하고 있음을 고려할 때 10V의 전위차가 촉진시험 조건에 적정할 것으로 판단된다.

다. 염화물 농도에 따른 확산특성

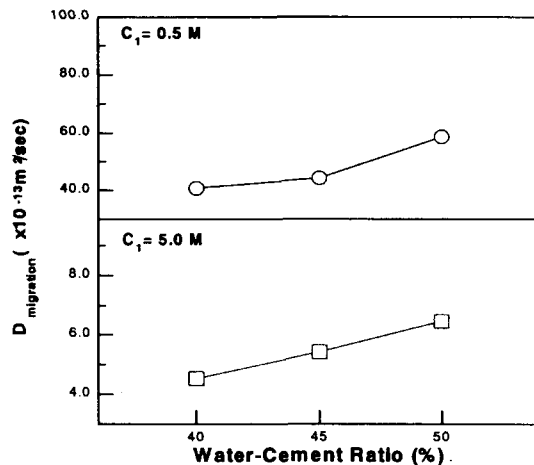
해수의 염화물 농도는 지역에 따라 약간의 차이가 있으나 일반적으로 약 0.5M 정도이다. 또한, 전위차에 의한 촉진 염화물 침투 확산실험에 있어 확산셀 외부의 염화물 농도는 실험기간을 결정하는 중요한 요인이다.

〈그림-4〉는 시편두께 20mm 및 35mm와 물-시멘트 비 45%에 대하여 수조의 염화물 농도를 0.5M 및 5.0M로 제조하였을 때 경과시간에 따른 확산셀에서의 염화물 농도를 나타낸 것이다. 수조의 염화물 농도가 10배 차이임에도 불구하고 경과시간에 따른 염화물 농도변화는 큰 차이가 없음을 알 수 있다.

물-시멘트비 40%, 45% 및 50%의 3단계로 변화시킨 콘크리트에서 시편의 두께를 35mm로 하였을 때



〈그림-4〉 염화물 농도에 따른 변화



〈그림-5〉 염화물 농도에 따른 확산계수

확산계수를 계산한 결과가 〈그림-5〉이다.

제안된 계산모델에서 수조의 염화물 농도(C₁)가 기본적으로 고려되고 있기 때문에 염화물 농도에 관계없이 유사한 염화물 확산계수가 얻어져야 함에도 불구하고 0.5M 수조에서의 약 10배 이상의 큰 값을 나타내고 있다.

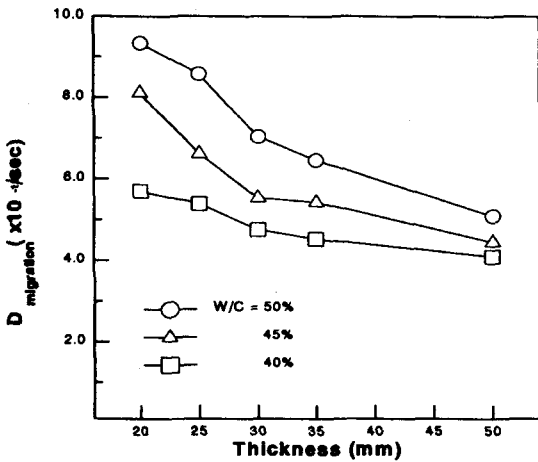
이것은 확산계수 계산식인 (식-3)과 같이 수조의 염화물 농도가 분모로 고려되었을 때 수조의 염화물 농도에 관계없이 경과시간에 따른 염화물 농도 변화가 유사하게 나타났기 때문이다. 또한 전기이동에 의한 mass flux를 (식-2)와 같이 정의하였을 때 제조조건은 동일하고 단지 수조의 염화물 농도가 상이한 시험에서 확산셀의 경과시간에 따른 염화물의 농도가 유사한 것은 0.5M 수조의 콘크리트 표면부에서 염화물의 농축이 일어나는 것으로 가정할 수 있다.

수조의 염화물 농도가 10배 차이임에도 불구하고 콘크리트 시편의 표면농도는 2.6배에 불과한 것은 0.5M 수조중에 있는 콘크리트 표면에서 염화물의 농축이 일어남을 알 수 있으며, 정확한 실험결과와 도출을 위해서는 5M의 염화물 농도가 적정할 것으로 생각된다.

라. 시편 두께에 따른 염화물 확산특성

〈그림-6〉은 물-시멘트비를 40%, 45% 및 50%의 3단계로 변화시켰을 때 시편두께에 따른 염화물 확산계수 변화를 나타낸 것이다.

물-시멘트비 45% 및 50%의 경우에는 동일 콘크리트 배합에 대해서도 시편의 두께가 증가함에 따라 염화물 확산계수는 현저하게 감소하는 결과를 나타내었으나, 물-시멘트비 40%의 경우에는 시편의 두께에 따른 확산계수의 차이가 미소한 것을 알 수 있다. 물-시멘트가 감소함에 따라 확산계수의 변화율이 감소하는 것은 콘크리트의 조직이 밀실해지므로써 천이영역의 영향이 감소하기 때문으로 생각된다.



〈그림-6〉 시편두께가 염화물 확산계수에 미치는 영향

결국 촉진 염화물 확산실험에 있어서 시편의 두께를 증가시키는 것이 바람직할 것으로 생각되지만 시편 두께의 증가는 실험시간을 연장시킨다.

특히 촉진실험의 신뢰성 검증을 위하여 농도차에 의한 순수 확산실험 (conventional diffusion test) 을 실시할 경우 시편두께의 증가에 따라 실험기간은 크게 증가할 것으로 예상할 수 있기 때문에 실험결과에 큰 영향을 미치지 않는 적정 시편두께

의 선정이 필요하며, 본 연구에서는 〈그림-6〉의 결과로부터 시편두께에 따른 확산계수 감소비를 고려하여 적정 시편두께를 30mm로 정하였다.

4. 결 론

콘크리트의 염화물 확산계수를 신속하고 정량적으로 산정하기 위한 해석모델과 실험방법에 대한 기존의 연구결과를 검토하여 새로운 해석모델에 의한 확산계수 산정방법을 제안하였다. 이 방법에 따른 실험결과는 현재 실험중인 농도차에 의한 확산 실험 (conventional diffusion test) 결과로부터 계산된 확산계수로부터 촉진실험결과와의 상관성을 평가하므로써 실험결과의 신뢰도가 높아질 것으로 생각된다.

그러나 실제 환경에서는 염화물에 접하는 환경에 따라 침투 메커니즘이 다르게 적용되며, 이에 따라 염화물의 확산계수도 다르게 평가되므로 본 실험방법은 내구설계를 위한 콘크리트 배합특성 또는 재료 선정을 위한 성능비교 실험에 우선적으로 사용할 것을 권장하는 바이다. ▲

✿ 시사 용어 해설 ✿

▶ 뉴라운드

라운드(Round)란 이해 당사국들이 현안을 놓고 등그런 협상 탁자에 모여 앉아 머리를 맞대고 논의하는 것에서 연유한 용어다. 세부적인 주제를 하나씩 논의하는 양국간 협상과 달리 다자간(多者間) 협상을 통해 통상, 무역관련 의제를 한자리에 모아 여러나라가 함께 논의한다는 의미를 담고 있다. 지난 47년 관세 및 무역에 관한 일반협정(GATT) 출범이후 우루과이에서 열렸던 우루과이라운드까지 모두 8차례의 다자간 무역협상(라운드)이 있었다. 뉴라운드는 2000년부터 2001년까지 3년동안 진행될 예정이다. 아직 공식적인 이름이 안붙어 그냥 뉴라운드라 부르고 있다. 새천년에 시작한다고 해서 '밀레니엄라운드', 미국 시애틀에서 열린다고 해서 '시애틀라운드'라고 불리기도 한다. 뉴라운드에서는 농산물 개방 외에 서비스시장 개방과 공산품 관세 인하문제가 의제로 다뤄질 예정이다. 또 투자, 경쟁정책, 정부 조달의 투명성, 환경, 전자상거래 관세부과 등이 새로운 이슈로 떠오를 전망이다.