

---

# 콘크리트 중의 염소이온 확산 특성에 관한 실험적 연구

## A Experimental Study on the Chloride Diffusion Properties in Concrete



박 승 범\*

Park, Seung-Bum



김 도 겸\*\*

Kim, Do-Gyeum

---

### ABSTRACT

Since the mechanism of chloride diffusion and its ratio in concrete depend on structural conditions and concrete as a micro-structure, if these are analyzed quantitatively, the long-term ageing of structures can be predicted. Although, a quantitative analysis of concrete micro-structure, in which the results are affected by various parameters, is very difficult, this can be done indirectly by the durability test of concrete. In this study, the compressive strength, void ratio and air permeability of concrete are chosen as the parameters in concrete durability test, and these effects on test results are analysed according to changes of mixing properties. The relationships between parameters and chloride diffusion velocity is used for prediction models of chloride diffusion.

The developed prediction models for the chloride diffusion according to mixing and physical properties, can be used to estimate the service life and corrosion initiation of reinforcing bars in marine structures.

**Keywords** : chloride, diffusion, coefficient, prediction, corrosion period, marine structure, mixing properties, physical properties

---

\* 정희원, 충남대학교 토목공학과 교수

\*\* 정희원, 한국건설기술연구원 선임연구원

· 본 논문에 대한 토의를 2000년 6월 30일까지 학회로 보내 주시면 2000년 8월호에 토의회답을 게재하겠습니다.

## 1. 서 론

성능저하 인자의 침투 메카니즘과 그 속도는 구조물의 사용환경, 콘크리트의 내구성 및 기하학적 미세구조에 의존하므로<sup>(1)</sup> 이들 요인을 정량적으로 분석할 수 있다면 구조물의 장기적인 성능저하정도를 예측할 수 있다. 이러한 개념을 기초로 Mehta<sup>(2)</sup> 등의 연구자들은 콘크리트에 관한 종합적인 성능저하 모델을 구성할 때 콘크리트 구조물은 불연속적인 공극을 지닌 구조체로 생각하고 성능저하에 의한 콘크리트 구조물의 수명예측 모델을 콘크리트의 미세구조에 근거한 환경적 반응을 고려하여 구성하였다.

콘크리트의 미세구조는 시멘트, 물, 골재, 혼화제 등의 콘크리트 재료와 이들의 배합비, 제조방법 및 양생조건 등에 의해 영향을 받으므로 정량적인 분석이 어렵지만 콘크리트의 물리적 특성을 평가하므로써 간접적으로 판단할 수 있다. 한편, CEB-FIP<sup>(3)</sup>에서는 성능저하 인자의 침투에 대한 콘크리트의 저항성을 평가할 수 있는 매우 우수한 척도는 콘크리트의 투기성이라고 제안하고, 이것을 콘크리트의 내구성 지배요인으로 간주할 수 있다고 하였다. 이러한 콘크리트의 투기성은 콘크리트의 기하학적 구조를 나타내는 지표로도 볼 수 있으므로 구조물의 손상속도를 지배하는 주요 인자로서 평가할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 콘크리트의 물리적 특성으로서 압축강도, 공극율, 투기성을 설정하고, 콘크리트의 배합특성 및 물리적 특성의 변화에 따른 염소이온 확산속도를 검토하였다.

## 2. 실험 개요

### 2.1 사용 재료

#### 2.1.1 시멘트

본 실험에 사용한 시멘트는 KS L 5201의 규정에 적합한 보통 포틀랜드 시멘트(OPC)를 사용하였으며, 물리적 성질은 Table 1과 같다.

#### 2.1.2 골재

잔 골재는 강모래를 입도조절하여 사용하였고

굵은 골재는 부순돌로서 최대치수 19mm의 골재를 사용하였으며, 그 특성은 Table 2와 같다.

Table 1 Properties of ordinary portland cement

Specific gravity	Blaines (cm <sup>2</sup> /g)	Setting time		Compressive strength (kgf/cm <sup>2</sup> )		
		Initial set.	Final set.	3days	7days	28days
3.15	3,227	1:78	5:29	184	304	372

Table 2 Physical properties of aggregate

	Specific Gravity	Absorption (%)	F.M.	Unit Weight (t/m <sup>3</sup> )	Abrasion (%)
Sand	2.60	1.27	2.64	1.537	-
Gravel	2.68	0.45	6.69	1.560	16.8

#### 2.1.3 혼화제

혼화제로는 시멘트의 분산작용에 의해 콘크리트의 작업성을 개선시키는 일본 K사 제품의 나프탈렌 설폰산염 고축합물계의 고성능 감수제를 사용하였으며, 혼화제의 물리적 성질은 Table 3과 같다.

Table 3 Physical properties of superplasticizer

Appearance	Specific gravity	pH	Solid contents (%)
Dark brown liquid	1.212	7~9	41~45

#### 2.1.4 침지 용액

해수의 염소이온 농도는 해양과 해역에 따라 다소간의 차이가 있으나 NaCl로 환산하여 약 3~4% 정도의 염소를 함유하고 있다. 또한, 강재의 부식을 가장 촉진시키는 염소량은 NaCl 농도로 3.6%이다.<sup>(4)</sup> 따라서, 본 실험에서는 염소이온에 의한 확산만을 고려하기 위하여 NaCl 95% 농도의 화학약품을 사용하여 3.6% (36 kg/m<sup>3</sup>)의 용액을 제조한 후 침지실험을 실시하였다. 이것은 Cl<sup>-</sup> 이온 농도로 환산하면 2.184% (21.84 kg/m<sup>3</sup>)에 해당된다.

## 2.2 배합 및 실험방법

### 2.2.1 배합

보통 강도 콘크리트와 고강도 콘크리트는 사용재료의 배합비 뿐만이 아니라 적용대상 구조물도

상이하므로 본 연구에서는 설계강도 210~349 kgf/cm<sup>2</sup>의 콘크리트를 보통 강도 콘크리트로 하고 350~500 kgf/cm<sup>2</sup>의 콘크리트를 고강도 콘크리트로 하여 각각 N-계열 및 H-계열로 분류한 후 Table 4와 같이 배합설계 및 실험을 실시하였다.

Table 4 Mixing design

Items NO.	G <sub>max</sub> (mm)	W/C (%)	S/A (%)	Unit weight(kg/m <sup>3</sup> )				SF (C×%)	Slump (cm)	Air (%)
				C	W	S	G			
NW-1	19	45	45	350	157.5	854	1044	0.75	1	2.1
NW-2	"	50	45	350	175	833	1018	0.55	6	2.0
NW-3	"	55	45	350	192.5	812	993	0	8	2.1
NW-4	"	60	45	350	210	791	967	0	11	2.1
NW-5	"	65	45	350	227.5	770	942	0	18	1.9
NS-1	19	55	35	350	192.5	632	1173	0	6	2.3
NS-2	"	55	40	350	192.5	722	1083	0	7	2.0
NS-3	"	55	45	350	192.5	812	993	0	6	2.1
NS-4	"	55	50	350	192.5	902	902	0	6	2.2
NS-5	"	55	55	350	192.5	993	812	0	8	1.9
NC-1	19	55	45	250	137.5	916	1119	0.71	1	2.1
NC-2	"	55	45	300	165	864	1056	0.46	2	2.1
NC-3	"	55	45	350	192.5	812	993	0	7	2.1
NC-4	"	55	45	400	220	760	929	0	14	1.9
NC-5	"	55	45	450	247.5	709	866	0	25	2.2
HW-1	19	30	45	450	135	843	1030	0.82	0	2.1
HW-2	"	35	45	450	157.5	816	997	0.45	0	2.0
HW-3	"	40	45	450	180	789	964	0	3	2.2
HW-4	"	45	45	450	202.5	762	932	0	8	2.1
HW-5	"	50	45	450	225	735	899	0	12	2.2
HS-1	19	40	35	450	180	614	1140	0	4	1.9
HS-2	"	40	40	450	180	701	1052	0	5	2.1
HS-3	"	40	45	450	180	789	964	0	3	2.2
HS-4	"	40	50	450	180	877	877	0	4	2.1
HS-5	"	40	55	450	180	964	789	0	5	2.3
HC-1	19	40	45	350	140	875	1069	0.85	0	2.3
HC-2	"	40	45	400	160	832	1017	0.65	1	2.3
HC-3	"	40	45	450	180	789	964	0	0	2.2
HC-4	"	40	45	500	200	746	912	0	0	2.1
HC-5	"	40	45	550	220	703	860	0	0	2.0

### 2.2.2 실험방법

#### 1) 압축강도

NW 및 HW-계열의 배합에 대하여  $\phi 100 \times 200$ mm 원주형 공시체를 제작 1일 후 탈형하고 온도  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 수중에서 28일간 표준양생을 한 후 NaCl 3.6%농도의 수용액에 침지시켜 재령별로 압축강도를 측정하였으며, 비교를 위하여 온도  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 수중에서 표준 양생한 콘크리트의 강도를 KS F 2405에 준하여 측정하였다.

#### 2) 콘크리트 공극율

$\phi 100 \times 200$ mm 원주형 공시체를 제작 1일 후 탈형하고 온도  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 수중에서 28일간 표준

양생을 한 후 ASTM C 642에 의해 콘크리트의 실험공극율( $V_{EP}$ )을 측정하였으며 계산식은 다음과 같다.

$$V_{EP}(\%) = \frac{W_B - W_A}{W_B - W_C} \times 100 \quad (1)$$

여기서  $W_A$ 는 완전건조중량(g)을 나타내며,  $W_B$ 는 끓임후의 표면건조포화중량(g),  $W_C$ 는 수중중량(g)을 나타낸다.

한편, 실험공극율과 이론공극율과( $V_{TP}$ )의 관계를 분석하기 위하여 Neville<sup>(5)</sup>이 제시한 방법을 의하여 다음과 같이 이론공극율을 계산하였다.

$$CW_v = 0.23 \times C_v \times C_p$$

$$SP_v = (C_v + CW_v) - (CW_v \times 0.254)$$

$$\frac{W_g}{SP_v + W_g} = 0.28$$

$$HP_v = SP_v + W_g$$

$$CP_v = C_v + W_v - HP_v$$

$$V_{TP} = CP_v + W_g + A_v \quad (2)$$

여기서  $CW_v$  및  $C_v$ 는 결합수 용적비(%) 및 시멘트 용적비(%)를 나타내며,  $C_p$ 는 시멘트 비중,  $SP_v$ 는 수화생성물의 용적비(%),  $W_g$ 는 젤수의 용적비(%),  $HP_v$ 는 총 수화생성물의 용적비(%),  $CP_v$ 는 모세관 공극의 용적비(%),  $W_v$ 는 혼합수의 용적비(%)를 나타내며,  $A_v$ 는 굳지 않은 콘크리트 중의 공기량(%)을 나타낸다.

#### 3) 콘크리트의 투기성

200×200×200mm의 정육면체 공시체를 제작 1일 후 탈형하고 온도  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 수중에서 28일간 표준 양생을 한 다음, 48시간 자연 건조시킨 상태에서 5개면을 에폭시로 실링(sealing)한 후 독일 P사 제품의 Permeability Tester를 사용하여 투기성을 측정하였다. 투기성 계수(K)는 아래와 같은 Torrent<sup>(6)</sup>가 제안한 이론적 모델에 의해 계산된다.

$$K = 4 \left( \frac{V_c(dP/dt)}{A(P_a^2 - P_i^2)} \right)^2 \cdot \frac{\mu P_a}{\varepsilon} \int_{t_1}^{t_2} \left[ 1 - \left( \frac{P_i}{P_a} \right)^2 \right] dt \quad (3)$$

여기서,  $K$ 는 투기성 계수(m<sup>2</sup>),  $\mu$ 는 기체의 동점도(Nsm<sup>-2</sup>),  $V_c$ 는 챔버 내부용량(m<sup>3</sup>),  $\varepsilon$ 는 콘크리트의 공극(m<sup>-3</sup>),  $A$ 는 내부챔버와의 접촉

면적( $m^2$ ),  $P$ 는 챔버의 압력( $Nm^{-2}s^{-1}$ ),  $dP/dt$ 는 시간  $t$ 에 대한 미분항( $Nm^{-2}s^{-1}$ ),  $P_a$ 는 대기압( $Nm^{-2}$ )을 나타낸다.

#### 4) 가용성 염소 이온량 및 총 염소 이온량

NW-계열 및 HW-계열에 대하여  $200 \times 200 \times 200mm$ 의 정육면체 공시체를 제작 1일 후 탈형하고, 온도  $23 \pm 1^\circ C$ 의 수중에서 28일간 수중양생을 한 후에 5개면을 에폭시로 실링하고 NaCl 3.6%농도의 수용액에 침지시켜 재령별로 깊이별 가용성 염소 이온량 및 총 염소 이온량을 측정하였다. 가용성 염소 이온량은 일본 콘크리트 공학협회 표준(안) "경화 콘크리트 중의 염분량 측정 방법"에 의해 염소를 추출한 다음 이온 전극법을 이용한 일본 K사 제품의 AG-100을 사용하여 측정하였으며, 총 염소 이온량은 미국 J사 제품의 CL-1000을 사용하여 측정하였다.

#### 5) 염소 이온량 및 염소이온 확산계수

일본 K사 제품의 AG-100을 사용하여 가용성 염소 이온량을 측정하였으며, 염소이온 확산계수는 총 염소 이온량을 기준으로 하여 Fick의 제2 확산법칙에 의해 유도된 다음식을 이용하여 구하였다.

$$C_{(x,t)} = C_o \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_e t}} \right) \right] \quad (4)$$

### 3. 실험결과

#### 3.1 압축강도

Fig. 1에서 보는 바와 같이 양생조건별 NW 및 HW-계열의 강도변화는 큰 차이가 없는 것으로

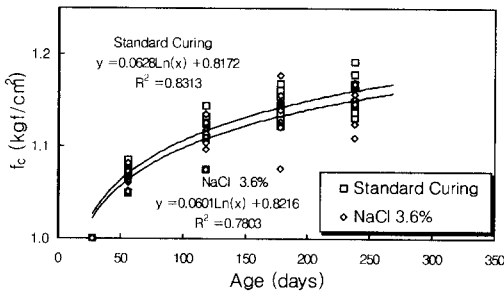


Fig. 1 The variation of  $f_c$

로 나타났는데, 이는 尾野幹也<sup>(7)</sup> 등의 연구결과와 유사한 것으로 28일간의 표준양생을 실시한 콘크리트에서는 염소이온에 의한 압축강도의 저하가 미미함을 나타내는 것이다.

#### 3.2 콘크리트 공극율

ASTM C 642에 의해 측정된 실험 공극율 ( $V_{EP}$ )과 Neville<sup>(5)</sup>이 제안한 공식에 의한 이론 공극율( $V_{TP}$ )은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 직선적인 관계를 가지고 있었으며, 회귀 분석식은  $V_{EP} = 0.8494 \cdot V_{TP}$  ( $R^2 = 0.7506$ )로 실험 공극율이 이론 공극율의 85% 수준으로 나타났다.

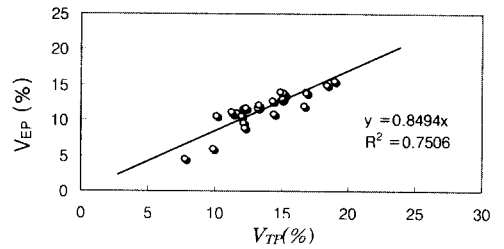


Fig. 2 Relationship between  $V_{EP}$  and  $V_{TP}$

#### 3.3 콘크리트의 투기성

Fig. 3에서 보는바와 같이 공극율과 투기성과의 관계는 공극율 13% 부근부터 공극율이 증가함에 따라 투기성이 큰 폭으로 증가하고 있는데, 이러한 현상은 Ollivier와 Massat<sup>(8)</sup>의 연구결과와 일치하는 것으로 투기성이 공극율의  $n$ 승배에 비례하기 때문으로 판단된다. 본 실험에서는 투기성( $K$ )과 실험 공극율( $V_{EP}$ )의 관계가  $K = 2 \times 10^{-9} \cdot V_{EP}^{6.2464}$  ( $R^2 = 0.6515$ )로 분석되었다.

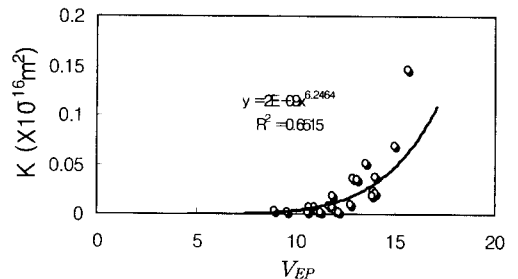


Fig. 3 Relation between  $V_{EP}$  and  $K$

### 3.4 가용성 염소 이온량과 총 염소 이온량

가용성 염소 이온량과 총 염소 이온량은 비례적인 관계로서 총 염소 이온량의 약 53.4%가 가용성 염분량인 것으로 분석되었는데 이 결과는 Arya와 Newmann<sup>(9)</sup>의 연구 결과와 일치하는 것으로서 이들의 연구결과를 보면 염소 이온량이 콘크리트 대비 0.87%(20 kg/m<sup>3</sup>)이하에서는 총 염소이온 대비 자유염소 이온이 55%이며 이후에는 다소 증가하는 것으로 되어 있다. 한편 Dhir<sup>(10)</sup>은 총 염소 이온량 0.5%이하에서는 약 65%가 가용성 염소 이온량이며, 총 염소 이온량이 3%일 경우에는 84%까지 가용성 염소 이온량이 증가하는 것으로 보고하고 있다. 따라서, 본 연구에서는 가용성 염소 이온량과 총 염소 이온량과의 관계식 구성을 위하여 이들의 연구와 본 실험 결과를 종합하여 회귀 분석을 실시하였으며, 그 결과는 아래식과 Fig. 4에 나타난 바와 같다.

$$C_f = 0.0441 \cdot C_t^3 - 0.3687 \cdot C_t^2 + 1.8359 \cdot C_t \quad (5)$$

여기서,  $C_t$ 는 총 염소 이온량을  $C_f$ 는 가용성 염소 이온량을 나타낸다.

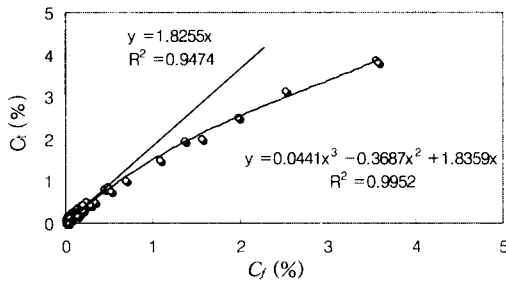


Fig. 4 Relationship between  $C_f$  and  $C_t$

### 3.5 염소 이온량 및 염소이온 확산계수

염소이온 확산계수는 Fick의 제2법칙에 따라 총 염소 이온량의 이동 비율로부터 계산하여야 하며, USNRC 및 Clear, Brian과 Alan, Zemajtis 등의 연구자들은 총 염소 이온량을 산에 녹는 염소 이온량으로 정의하고 있다. 따라서 본 실험에서는 식(4)로부터 가용성 염소 이온량을 총 염소 이온량으로 환산한 후, 총 염소 이온량의 이동에 대한 염소이온 확산계수를 구하여

Table 5 및 Fig. 5,6에 나타내었다. 한편,  $D_e$ 는 재령 210일의 평균 확산계수에 대한 비로 정의하였다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 염소이온 확산계수는 재령별로 변화하지만 재령이 증가함에 따라 변화 정도는 현저히 감소하는 것으로 판단되는데, 이러한 경향은 Anna와 Roberto<sup>(11)</sup> 등의 연구와 일치하는 것으로 콘크리트 압축강도의 증진 경향과 상관관계가 있는 것으로 생각된다. 또한 깊이 에 따른 확산계수의 변화는 Fig. 6에서 보는 바와 같이 표면부에서의 염소이온 확산계수가 매우 낮게 평가되고 깊이가 커질수록 다소 증가함을 나타내고 있는데 이러한 경향은 Wood<sup>(12)</sup> 및 小林<sup>(13)</sup>의 연구와도 일치하는 것이다. 이렇게 표면부의 염소이온 확산계수가 낮게 평가되는 이유는 표면부에서 염소의 용출 및 이동이 자유롭고 내부로 들어갈수록 이온간의 전하적 영향이 크게 작용하기 때문으로 판단되지만 이러한 현상을 수학적 방정식으로 구성하기 위해서는 매우 복잡한 물리·화학적 반응을 정의<sup>(12,14)</sup>하여야 하므로 본 연구에서는 이 영향을 고려하지 않는다. 다만 표면부에서의 염소이온 이동과 깊이에 따른 확산계수의 변화를 고려한 철근부식 예측방정식을 구성하기 위해서는 콘크리트의 물리적 특성 변화와 염소 확산계수의 변화에 대한 보다 장기적이고 다양한 촉진실험의 수행이 필수적이며 이러한 결과를 반영할 수 있는 수학적 모델을 구성하여 예측 모델에 적용할 필요성이 있는 것으로 판단되므로 이를 향후의 연구에 맡긴다.

Table 5 Chloride diffusion coefficients (Time : 210days)

Sample No.	$D_e$ ( $\times 10^{-8}$ cm <sup>2</sup> /sec)	Sample No.	$D_e$ ( $\times 10^{-8}$ cm <sup>2</sup> /sec)		
NW series	NW-1	4.3144	HW series	HW-1	1.1411
	NW-2	4.6332		HW-2	1.554
	NW-3	6.0242		HW-3	2.5685
	NW-4	6.8553		HW-4	3.7614
	NW-5	7.8179		HW-5	5.3428
NS series	NS-1	6.1851	HS series	HS-1	3.1477
	NS-2	5.2944		HS-2	2.8146
	NS-4	6.4383		HS-4	3.6316
	NS-5	6.8593		HS-5	3.8127
NC series	NC-1	5.4278	HC series	HC-1	2.8935
	NC-2	6.3067		HC-2	2.7033
	NC-4	6.6856		HC-4	3.4644
	NC-5	6.5096		HC-5	3.9423

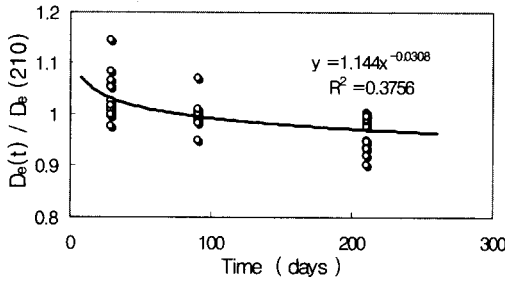


Fig. 5 Relationship between times and  $D_e$

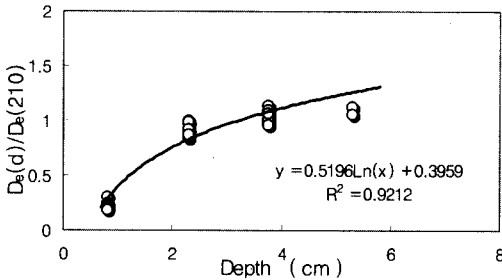


Fig. 6 Relationship between depth and  $D_e$

## 4. 실험결과 고찰

### 4.1 배합특성과 염소 확산

#### 4.1.1 물-시멘트비

Fig. 7에서 보는 바와 같이  $w/c$ 비를 0.3~0.65로 변화시키면서 염소이온 확산계수를 분석한 결과 염소이온 확산계수가  $1.141 \sim 7.818 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ 의 범위에 있는 것으로 나타났으며, Press 및 Flannery<sup>(16)</sup> 등이 제안한 Levenberg-Marquardt 연산방식으로부터  $w/c$ 비의 증가에 따른 염소이온 확산계수의 변화를 지수함수로 추정하여 회귀분석을 실시한 결과는 다음과 같다.

Levenberg - Marquardt Algorithm :

$$C = A \cdot e^{-B/x}$$

Conversion :

$$C \Rightarrow D_e, \quad x = w/c, \quad 1/x = c/w$$

$$D_e = 47.326 e^{-1.408c/w} (\times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}) \quad (6)$$

식(6)은 Lin<sup>(17)</sup>의 연구결과와 증가경향이 유사하지만  $w/c$ 비 증가에 따른 염소이온 확산계수의 증가폭에는 차이를 지니고 있다. Lin은  $w/c$ 비와

확산계수의 관계를 식(6)과 같은 2차 다항식으로 표현하였는데 이 경험식은 본 연구의 회귀분석식에 비하여 염소이온 확산계수를 다소 낮게 평가하는 경향을 지니고 있다.

$$D_e = 0.587 - 4.168 \cdot w/c + 9.288 \cdot w/c^2 \quad (7)$$

식(7)에 의하면  $w/c$ 비 0.3~0.7의 범위에 대한 콘크리트에 대한 염소이온 확산계수가  $0.17 \sim 2.22 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ 로 평가되는데 이러한 결과는 Collepari, Alexander, Berke 등이 발표한 기존의 연구결과보다 확산계수를 다소 낮게 평가하는 경향을 지니고 있다.

염소이온 확산계수에 관한 기존의 연구결과를 보면 Collepari는 보통 포틀랜드 시멘트를 사용한 콘크리트에서  $w/c$ 비가 0.5일 때 염소이온 확산계수를  $1.7 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ 로  $w/c$ 비가 0.6일 때  $3.3 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ 로 평가하였고, Alexander는 실존구조물에 대한 확산계수 분석에서 염소 확산계수의 범위를 1.1~4.2로 평가하였으며, 大郎<sup>(18)</sup>은  $w/c$ 비가 0.36~0.6의 범위에 있는 잔교(棧橋)에 대한 조사에서 염소이온 확산계수가  $1.3 \sim 3.9 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ 임을 발표하였고, Wood<sup>(19)</sup>는 해안교량의 평가에서 확산계수가  $2.1 \sim 6.6 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ 의 범위에 있음을 발표하였으며, Berke 등은 약 3600개의 교량 교각에 대한 확산계수 분석에서 대부분이  $2 \sim 11 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ 에 있고 5.6%(약200개)의 교각이  $0.3 \sim 0.7 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ 의 범위에 있음을 발표하고 있고 CEB-FIP<sup>(3)</sup>에서는 보통 콘크리트의 염소이온 확산계수를  $1 \sim 10 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ 의 범위로 산정하도록 제안하고 있어 본 연구의 회귀분석식과 일치하는 경향을 보이고 있다.

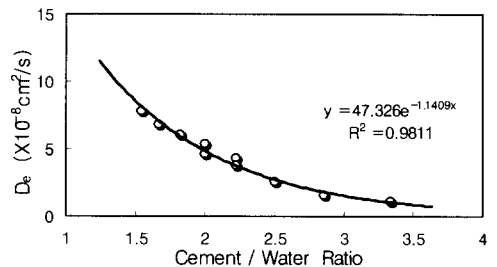


Fig. 7 Relationship between  $c/w$  and  $D_e$

#### 4.1.2 잔골재율

Fig. 8에서 보는 바와 같이 S/A비를 0.35에서 0.55까지 변화시키면서 염소이온 확산계수를 분석한 결과, NS-계열의 경우에는 염소이온 확산계수가  $5.294 \sim 6.859 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ 의 범위로 나타났고, HS-계열의 경우에는  $2.569 \sim 3.813 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ 의 범위에 있는 것으로 나타났으며, S/A비가 0.4~0.45인 범위에서 다소 낮은 값을 나타내었지만 그 경향은 매우 미미한 것으로 분석되었다. 한편, Christensen<sup>(20)</sup> 등은 복합재료 이론으로 부터 3상 모델(three-phase model)과 Fick의 제1법칙을 사용하여 확산계수에 대한 복합적인 식을 개발하였는데 이 예측식에 따르면 골재의 확산계수와 용적비가 변하지 않을 경우 콘크리트의 확산계수는 변하지 않는다.

따라서, 본 실험결과와 Christensen의 모델식을 기초로 할 때 잔골재율의 변화가 염소이온의 확산계수에 미치는 영향은 없는 것으로 판단된다.

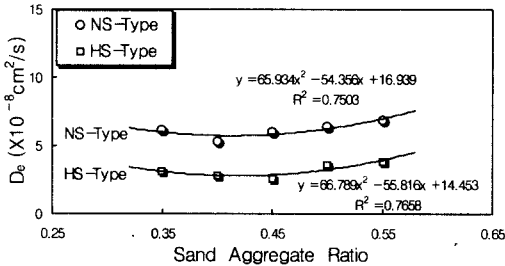


Fig. 8 Relationship between S/a and  $D_e$

#### 4.1.3 단위 시멘트량

Fig. 9에서 보는 바와 같이 NC-계열의 염소이온 확산계수는  $5.284 \sim 6.510 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ 의 범위로 분석되었고, HC-계열의 경우에는  $2.569 \sim 3.942 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ 의 범위로 분석되었으며, 각 계열에 대한 회귀분석 결과는 다음과 같다.

$$\text{NC-series} : D_e = 0.005 \cdot C + 4.411 \quad (8)$$

$$\text{HC-series} : D_e = 0.005 \cdot C - 0.195 \quad (9)$$

위의 회귀분석식 및 Fig. 9에서 보는 바와 같이 NC-계열 및 HC-계열 모두 단위 시멘트량의 증가에 따라 염소이온 확산계수가 증가하고 있는 양상을 보이고 있는데 증가정도는  $100 \text{kg}/\text{m}^3$ 에 대하여  $0.5 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ 로 분석되었다. 이러한 결과는 단위 시멘트량의 증가함에 따라 시멘트

페이스트의 절대용적이 증가하기 때문으로 판단되는데 Fig. 10은 단위 시멘트량이 증가함에 따라 시멘트 페이스트의 절대용적이 직선적으로 증가함을 나타내고 있다.

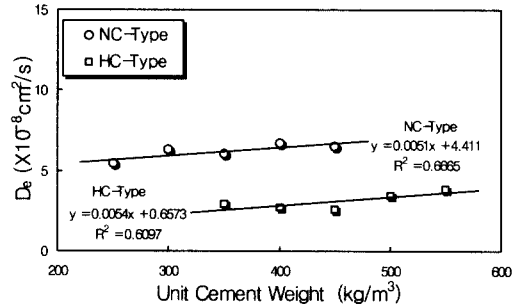


Fig. 9 Relationship between  $W_c$  and  $D_e$

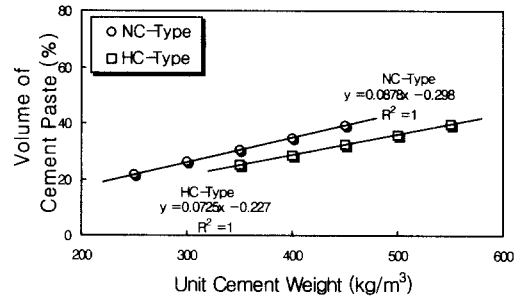


Fig. 10 Relationship between  $W_c$  and  $V_{cp}$

#### 4.1.4 이론공극율

Fig. 11은 Neville<sup>(5)</sup>이 제시한 방법에 의해 계산된 이론공극율과 염소이온 확산계수와와의 관계를 나타낸 것으로 이론공극율이 증가함에 따라 확산계수가 지수승의 비율로 증가함을 나타내고 있다. 등가매개이론에 기초한 Kozeny-Carman 방정식<sup>(21)</sup>은 복합재료의 공극율과 확산계수와와의 관계를 설명하는 것으로 공극용적과 내부 표면적에 대하여 다음과 같은 식을 구성한다.

$$D = \frac{V_p^a}{S^b K_k} \quad (10)$$

여기서,  $D$ 는 확산계수 ( $10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ )를 나타내며,  $V_p$ 는 공극율(%),  $S$ 는 비표면적( $\text{m}^2/\text{m}^3$ ),  $K_k$ 는 Kozeny상수를 나타낸다.

(식 9)를 단순화시키면

$$D_e = a \cdot V_p^a \quad \left( \because a = \frac{1}{S^b K_k} \right) \quad (11)$$

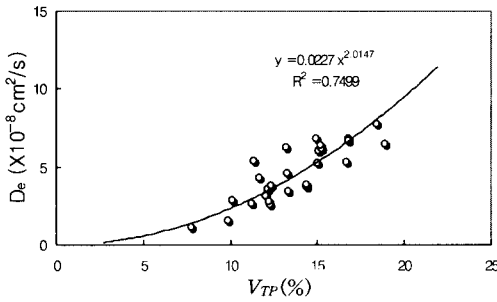


Fig. 11 Relationship between  $V_{TP}$  and  $D_e$

즉, 염소이온 확산계수는 공극율의 멱 함수로서 표현할 수 있으므로 본 연구에서는 식(11)을 사용하여 이론공극율과 확산계수와의 관계를 분석하였으며 회귀 분석식은 다음과 같다.

$$D_e = 0.0233 \cdot V_{TP}^{2.0124} \quad (12)$$

## 4.2 물리적 특성과 염소이온의 확산

### 4.2.1 압축강도

Fig. 12에서 보는 바와 같이 콘크리트의 압축강도와 염소이온 확산계수와의 관계는 압축강도가 증가함에 따라 확산계수가 멱 함수의 비율로 감소하는 경향을 보이고 있다. Powers<sup>(22)</sup>는 수화된 시멘트 페이스트의 압축강도와 공극율의 관계를 다음과 같은 식으로 정의하였다.

$$f_{cp} = f_{cpo}(1 - V_{cp})^n \quad (13)$$

여기서,  $f_{cp}$ 는 시멘트 페이스트의 압축강도 ( $\text{kgf/cm}^2$ )를 나타내며,  $f_{cpo}$ 는 공극이 없는 시멘트 페이스트의 압축강도( $\text{kgf/cm}^2$ ),  $V_{cp}$ 는 시멘트 페이스트의 공극비를 나타낸다.

염소이온 확산계수는 시멘트 페이스트 내부의

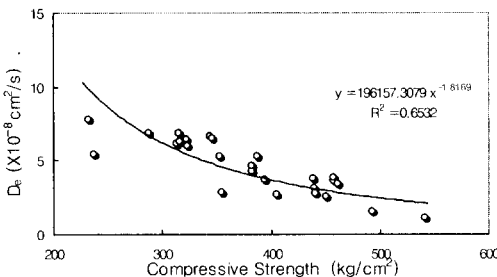


Fig. 12 Relationship between  $f_c$  and  $D_e$

공극이 증가할수록 지수관계로 증가하는 경향을 지니고 있다. 따라서, Powers 방정식으로부터 확산계수를 공극의 항으로 표현하면 다음과 같다.

$$D_{cp} = \frac{D_{cpo}}{(1 - V_{cp})^m} \quad (14)$$

식(13) 및 식(14)는 공극의 크기 및 분포의 영향을 고려하지 못하는 단점을 지니고 있지만 압축강도와 투수성의 관계를 개략적으로 유추할 수 있으며 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$D_{cp} = D_{cpo} \left( \frac{f_{cpo}}{f_{cp}} \right)^{m/n} \quad (15)$$

윗 식을 콘크리트에 적용시키면

$$\begin{aligned} D_e &= D_{co} \left( \frac{f_{co}}{f_c} \right)^{m/n} \\ &= A \cdot \left( \frac{1}{f_c} \right)^{m/n} = A \cdot f_c^{-m/n} \end{aligned} \quad (16)$$

본 실험에서는 식(16)에 기초하여 콘크리트의 압축강도와 확산계수와의 관계에 대한 회귀분석식을 구성하였으며, 분석식은 다음과 같다.

$$D_e = 1.96 \times 10^5 \cdot f_c^{-1.8169} \quad (17)$$

### 4.2.2 실험공극율

Fig. 13에서 보는바와 같이 실험공극율과 염소이온 확산계수와의 관계는 이론공극율과 확산계수와의 관계와 마찬가지로 공극율이 증가함에 따라 염소이온 확산계수가 지수의 비율로 증가함을 나타내고 있다.

본 장에서는 Kozeny-Carman방정식<sup>(21)</sup>으로부터 유도한 식(11)을 적용하여 회귀분석을 실시하였으며, 분석식은 다음과 같다.

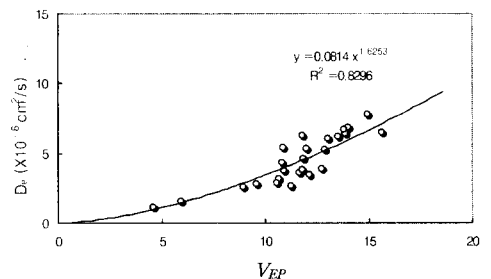


Fig. 13 Relationship between  $V_{EP}$  and  $D_e$



$$D_e = 0.0814 \cdot V_{EP}^{1.6253} \quad (18)$$

#### 4.2.3 투기성

Fig. 14는 투기성과 염소이온 확산계수와의 관계를 나타낸 것으로 투기성이 증가함에 따라 확산계수가 지수승의 비율로 증가함을 나타내고 있다. Kropp와 Hilsdorf<sup>(23)</sup>은 투기성  $K$ 와 확산계수  $D$ 와의 관계를 다음과 같이 표현하고 있다.

Hagen-Poiseuille의 법칙이 작은 공극에서 유효하다는 가정하에서 투기성  $K$ 를 매질(媒質)의 단면  $A$ 에 포함되어있는 반경  $r_{eff}$ 의 단순 공극에 대한 함수로 표현하면

$$K = \frac{\pi r_{eff}^4}{8A} \quad (19)$$

확산계수  $D$ 는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$D = D_o a_{eff} = D_o \frac{\pi r_{eff}^2}{A} \quad (20)$$

$$A = \frac{\pi r_{eff}^2}{D} D_o \quad (21)$$

$$D_o = D \frac{A}{\pi r_{eff}^2} \quad (22)$$

여기서,  $a_{eff}$ 는 유효 공극의 면적비를 나타내며,  $D_o$ 는 공극 총면적에서의 확산계수( $m^2/s$ )를 나타낸다. 위 식에서 식(21)을 식(19)에 대입하면

$$K = \frac{r_{eff}^2}{8D_o} D = \frac{r_{eff}^2}{constant} D \quad (23)$$

식(22)를 식(23)에 대입하면

$$\begin{aligned} K &= \frac{A}{8\pi D_o^2} D^2 = constant \times D^2 \\ &= constant \times D^b \end{aligned} \quad (24)$$

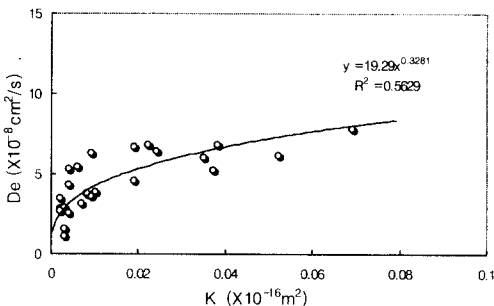


Fig. 14 Relationship between  $K$  and  $D_e$

식(23)은 Katz-Thompson 방정식이라 불리며,<sup>(24)</sup> 식(24)는 Gaber<sup>(25)</sup>가 유도한 식과 동일하다. 여기서, 공극의 반경이  $r_{eff}$ 와 근사값을 지닌 타원형 공극일 경우에 대하여 기체에 대한  $b$ 의 값은 2가 되며, 확산하는 물질의 특성에 따라  $b$ 의 값은 변화하게 된다. Kropp<sup>(26)</sup>, Lawrence<sup>(27,28)</sup>, Gräf<sup>(29)</sup> 등의 연구결과에 따르면 수증기의  $b$ 는 약 1.8, 물의 경우에는 약 1.5가 되며,<sup>(26)</sup> 이산화 탄소와 같은 gas의 경우에는 약 1의 값<sup>(27-29)</sup>을 갖는다고 보고되고 있다.

식(24)를 확산계수에 대한 투기성의 함수로 정리하면

$$D_e = \frac{1}{constant} \times K^{1/b} = \beta \cdot K^{1/b} \quad (25)$$

본 연구에서는 식(25)에 기초하여 회귀분석을 실시하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} D_e &= 19.2896 \cdot K^{0.3281} \\ \beta &= 19.2896, \quad b = 3.048 \end{aligned} \quad (26)$$

## 5. 염소이온 확산모델의 구성

### 5.1 배합특성에 따른 염소이온 확산모델

배합특성에 포함된 변수들은 다양한 수학적인 함수표현으로 이루어져 있으며 이들은 선형 1차 함수로 표현되지 않는다. 본 연구에서는 각 변수들의 단위 회귀분석 결과로부터 배합특성에 관련된 매개변수를 시멘트-물 비( $c/w$ ), 단위 시멘트량( $W_c$ ) 및 이론공극율( $V_{TP}$ )로 하였으며, 각 매개 변수의 단일 회귀분석에서 얻은 결과를 기초로 하여  $f_1(c/w)$  변수는 지수함수로 가정하고  $f_2(W_c)$  변수는 1차 곡선으로 가정하였으며,  $f_3(V_{TP})$  변수는 멱 함수로 가정하였다.

$$\begin{aligned} D_e &= f_1(c/w) \cdot f_2(W_c) \cdot f_3(V_{TP}) \\ &= (a \cdot e^{a \cdot c/w}) \cdot (b \cdot W_c) \cdot (c \cdot V_{TP}^\beta) \end{aligned} \quad (27)$$

$$D_e / (b \cdot W_c) = (a \cdot e^{a \cdot c/w}) \cdot (c \cdot V_{TP}^\beta) \quad (28)$$

$$\ln [D_e / (b \cdot W_c)] = \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \ln a + a(c/w) + \ln c + \beta \ln V_{TP} \\ Y = A + \alpha X_1 + \beta X_2 \end{aligned} \quad (30)$$

식(30)의 1차 선형식에 대하여 다중 회귀분석

을 실시하면 Table 6과 같다. 회귀분석 결과에 의하면 각각의 실험변수는 독립성이 잘 유지되며 서로의 독립변수들로 이루어진 가정 함수식은 각각의 결정계수( $R^2$ )에 비하여 높은 상관관계를 나타내며 Fig. 15에서 보는바와 같이 실험결과와 매우 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 회귀분석 결과 얻은 1차 선형식을 다항식의 항으로 변환시키면 다음과 같다.

$$A = 5.12316, \alpha = -1.6, \beta = -0.72$$

$$D_e = 455.4838 \cdot e^{-1.6c/w} \cdot 0.005 \cdot W_c \cdot V_{TP}^{-0.72}$$

$$= 2.277 \cdot e^{-1.6c/w} \cdot W_c \cdot V_{TP}^{-0.72} \quad (31)$$

Table 6 Regression analysis results for mixing properties

Regression Analysis Result			
Multiple correlation Coefficient	0.981751		
Determination Coefficient	0.963835		
Modified Determination Coefficient	0.96069		
Standard Error	0.11588		
Sample No.	26		
	Sum of Squares	Average of Squares	F-Ratio
Regression	8.2310	4.115534	306.48
Residual	0.3088	0.013428	
Sum	8.5399		

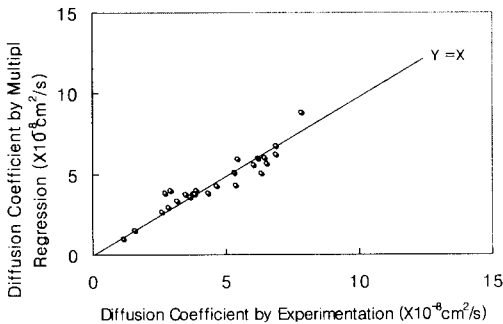


Fig. 15 Comparison of experimental data and multiple regression data (1)

## 5.2 물리적 특성에 따른 염소이온 확산모델

콘크리트의 대표적인 물리적 특성은 압축강도, 공극율, 투기성 등을 들 수 있으며, 이들 변수들과 염소이온 확산계수와와의 관계는 다양한 수학적

인 함수표현으로 이루어져 있다. 본 실험에서는 각 매개변수들의 단위 회귀분석 결과를 기초로 하여 멱 함수로 가정한 후 다중 회귀분석식을 구성하였으며 구성식은 다음과 같다.

$$D_e = f_4(f_c) \cdot f_5(V_{EP}) \cdot f_6(K) \quad (32)$$

$$= a \cdot f_c^\alpha \cdot V_{EP}^\beta \cdot K^\gamma$$

$$\text{Ln } D_e = \text{Ln } a + \alpha \cdot \text{Ln } f_c + \beta \text{Ln } V_{EP} + \gamma \text{Ln } K \quad (33)$$

$$Y = A + \alpha \cdot X_1 + \beta \cdot X_2 + \gamma \cdot X_3 \quad (34)$$

식(34)의 1차 선형식을 각각의 실험변수에 대하여 다중 회귀분석을 실시하면 식(35) 및 Table 7과 같다. 회귀분석 결과에서 보는 바와 같이 서로의 독립변수들로 이루어진 가정 함수식은 각각의 결정계수( $R^2$ )에 비하여 높은 상관관계를 나타내고 있고 Fig. 16에서 보는바와 같이 실험결과와 매우 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

$$A = 3.41, \alpha = -0.72, \beta = 1.08, \gamma = 0.072$$

$$D_e = 30.29 \cdot f_c^{-0.72} \cdot V_{EP}^{1.08} \cdot K^{0.072} \quad (35)$$

Table 7 Regression analysis results for physical properties

Regression analysis result			
Multiple correlation coefficient	0.966557		
Determination coefficient	0.934233		
Modified determination coefficient	0.924838		
Standard error	0.130734		
Sample No.	25		
	Sum of squares	Average of squares	F-Ratio
Regression	5.098522	1.699507	99.4368
Residual	0.358918	0.017091	
Sum	5.45744		

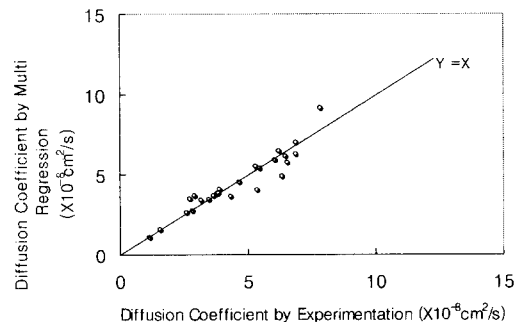


Fig. 16 Comparison of experimental data and multiple regression data (2)

본 연구는 수학적 모델에 근거하여 배합특성에 따른 염소이온 확산속도 및 내구성능의 변화에 따른 염소이온 확산속도를 분석하고 다중회귀분석을 통하여 신설 및 기존 구조물의 염소이온 확산속도를 평가할 수 있는 모델식을 제안하고자 한 연구로서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 콘크리트의 배합특성에 따른 염소이온 확산 예측모델을 구성하기 위하여 물-시멘트비, 잔골재율, 단위시멘트량 및 이온공극율을 콘크리트의 배합특성을 나타내는 매개변수로 설정하고, 수학적 이론에 근거한 회귀분석을 통하여 각각의 특성에 대한 실험결과로부터 염소이온 확산계수와 관계식을 구성하였으며, 이들 변수에 대한 관계식을 기초로 다중 회귀분석을 실시하여 콘크리트의 배합특성에 따른 염소이온 확산 예측모델식을 구성하였다. 예측모델식  $[D_e = 2.777e^{-1.6C/W} \cdot W_c \cdot V_{TP}^{-0.72}]$ 은 결정계수가 0.964로서 상당한 신뢰성을 지니고 있는 것으로 판단된다.
- 2) 콘크리트의 물리적 특성에 따른 염소이온 확산 예측모델을 구성하기 위하여 압축강도, 실험공극율 및 투기성을 콘크리트의 물리적 특성을 나타내는 매개변수로 설정하고, 수학적 이론에 근거한 회귀분석을 통하여 각각의 특성에 대한 실험결과로부터 염소이온 확산계수와 관계식을 구성하였으며, 이들 변수에 대한 상관식을 기초로 다중 회귀분석을 실시하여 콘크리트의 물리적 특성에 따른 염소이온 확산 예측모델식을 구성하였다. 예측모델식  $[D_e = 30.29 \cdot f_c^{-0.22} \cdot V_{EP}^{1.08} \cdot K^{0.072}]$ 은 결정계수가 0.934로서 상당한 신뢰성을 지니고 있는 것으로 판단된다.
- 3) 본 연구에서 제안한 배합특성 및 물리적 특성에 따른 염소이온 확산 모델식은 염소이온에 의한 철근 부식이 구조물의 사용수명을 결정하는 해양 구조물의 사용수명 평가 및 철근의 부식시기 예측의 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

1. Basheer P.A.M., Chidiac S.E. and Long A.E., "Predictive Models for Deterioration of Concrete Structures", Construction and Building Materials, Vol.10, No.1, Dec. 1995., pp. 27~37.
2. Mehta, P.K. "Concrete Technology at the Crossroads - Problems and Opportunities" ACI SP 144, Mar 1994., pp. 1~30.
3. CEB-FIP Model Code 1990. Part I, 2.1 "Concrete classification and constitutive relation", Comite Euro International Du Beton, June 1991., pp. 66~71.
4. 大郎信明, 小林明夫 外, "鹽害(I),(II)", 콘크리트 구조물의耐久性 시리즈, 技報堂出版, 1987.1.
5. Neville A.M., "Properties of Concrete - Third Edition", Pitman Publishing INC., 1981., pp. 269~270.
6. Torrent R.J., "A Two-Chamber Vacuum Cell for Measuring the Coefficient of Permeability to Air of the Concrete Cover on Site", Materials and Structures, No. 25, 1992., pp. 358~365.
7. 尾野幹也, 永鴨正久, 大塚邦夫, 伊藤隆明, "セメント硬化體に與する海水の化學的侵蝕のメカニズム" セメント技術年報 32, 1978., pp. 100~103.
8. Ollivier J.P., and Massat M., "Permeability and Microstructure of Concrete : A Review of Modelling", Cement and Concrete Research, Vol.22, 1992., pp. 503~514.
9. Arya C., and Newman J.B., "Assessment of Four Methods of Determining the Free Chloride Content of Concrete", Materials and Structures, Vol.23, 1990., pp. 319~330.
10. Dhir R.K., Jones M.R. and Ahmed H.E.H., "Determination of Total and Soluble Chlorides in Concretes", Cement and Concrete Research, Vol.20, 1990., pp. 579~590.
11. Anna V. Saetta, Roberto V. Scotta and Renato V. Vitaliani, "Analysis of Chloride Diffusion into Partially Saturated Concrete", ACI materials Journal, Sep.-Oct. 1993., pp. 441~451.
12. Wood J.G.M., "Prediction of Concrete Durability : Achieving Durable Concrete". E& FN SPON, The Geological Society, London, U.K., Nov. 1995., pp. 39~50.

13. 小林一輔, 白木亮司, 河合研至 "炭山化によつて引き起にされる中の鹽化物, 硫黄化合物及びアルカリ化合物の移動と濃縮", 日本コンクリート工學論文集, Vol.1, No.2, 1990., pp. 69~82.
14. 김은겸, 신치범, 이윤환, "콘크리트 구조물의 염소이온 침투거동해석", 콘크리트학회지 제 9권 6호, 1997년.
15. American Concrete Institute, "Design for Effects of Creep, Shrinkage and Temperature in Concrete Structure", ACI SP-27, American Concrete Institute, 1971.
16. Press, W.H., Flannery, B.P., Teukolsky, S.A., and Vetterling, W.T., "Numerical Recipes in C - The Art of Scientific Computing", Cambridge Univ. New York, 1988.
17. Lin, S.H., "Chloride Diffusion in a Porous Concrete Slab", Corrosion, Vol. 46, No. 12, National Association of Corrosion Engineers, Dec. 1990., pp. 964~967.
18. 大郎信明, "海洋環境下におけるコンクリートの鹽分含有量", セメント・コンクリート, No.421, 1982.
19. Wood J.G.M. and Crerar J., "Tay Road Bridge: Analysis of Chloride Ingress Variability & Prediction of Long Term Deterioration "Construction and Building Materials, Vol.11, No.4, 1997., pp. 249-254.
20. Christensen, R.M., "Mechanics of Composite Materials", Wiley Interscience, N.Y., 1979
21. Carman, P.C., "Flow of Gases through Porous Media", Academic, New York, 1956.
22. Powers, T.C., "The Physical Structure and Engineering Properties of Concrete", Portland and Cement Association, Research Bulletin, No. 90, 1958.
23. Kropp J. and Hilsdorf H.K., "Performance Criteria for Concrete Durability", RILEM REPORT 12.E&FN SPON, 1992., pp. 235~239.
24. Garboczi E.J., "Permeability, Diffusivity, and Microstructural Parameters : A Critical Review", Cement and Concrete Research, Vol. 20, No.4, 1990., pp. 591~601.
25. Gaber K., "Influence of Mix Proportions and Components on the Diffusion Coefficient and the Permeability of Concrete", Darmstadt Concrete, Vol.3, 1988., pp.39~48.
26. Kropp J., "Karbonatisierung und Transportvorgänge in Zementstein", Dissertation Universität Karlsruhe, 1983.
27. Lawrence C.D., "Transport of Oxygen through Concrete", British Ceramics Society Proceedings, No.35, 1984., pp. 277~293.
28. Lawrence C.D., "Measurement of Permeability", in Proc. 8th International Congress on Chemistry of Cement, Brazil, Vol.I, 1986., pp. 29~34.
29. Gräf H. and Grube H., "Einfluß der Zusammensetzung und der Nachbehandlung des Betons auf seine Gasdurchlässigkeit", Beton, Vol. 36, No.11, 1986., pp.426~429.

## 요 약

콘크리트중의 염소이온 확산 메카니즘과 그 비율은 구조물의 사용환경 및 콘크리트의 미세구조에 의존하므로 이들 요인을 정량적으로 분석 할 수 있다면 구조물의 장기적인 성능저하 정도를 예측할 수 있으며, 콘크리트의 미세구조는 다양한 변수에 의해 영향을 받으므로 정량적인 분석이 어렵지만 콘크리트의 내구성능을 평가하므로써 간접적으로 추론할 수 있다. 본 연구에서는 콘크리트의 내구성능을 나타내는 특성으로서 압축강도, 공극율, 투기성을 선정하고 콘크리트의 배합특성에 따른 이들 특성의 변화를 분석하였으며, 여기서 도출된 매개변수와 확산속도와의 관계를 염소이온 확산예측모델의 구성에 사용하였다.

본 연구에서 도출한 배합특성 및 물리적 특성에 따른 염소이온 확산예측모델은 염소에 의한 철근 부식이 구조물의 사용수명을 결정하는 해양구조물의 사용수명 평가 및 철근의 부식시기예측의 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

(접수일자 : 1999. 10. 7.)