

## 콘크리트 물성 및 시험법에 따른 콘크리트 염화물 확산

양은익<sup>1)\*</sup> · 김명유<sup>1)</sup> · 민석홍<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 강릉대학교 토목공학과    <sup>2)</sup> 강릉대학교 금속재료공학과

(2003년 12월 20일 원고접수, 2004년 3월 5일 심사완료)

## Chloride Diffusion in Hardened Concrete with Concrete Properties and Testing Method

Eun-Ik Yang<sup>1)\*</sup>, Myung-Yu Kim<sup>1)</sup>, and Seok-Hong Min<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Dept. of Civil Engineering, Kangnung National University, Gangnung, Korea

<sup>2)</sup> Dept. of Metal & Materials Engineering, Kangnung National University, Gangnung, Korea

(Received December 20, 2003, Accepted March 5, 2004)

### 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 methods on the coefficients of chloride diffusion. Also, it is surveyed the relationship between total chloride and free chloride in concrete.

According to this experiment results, W/C ratio and testing method affect 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 values, respectively. The model equation of diffusion coefficient with W/C ratio is proposed.

**Keywords :** corrosion, chloride ion, diffusion coefficient, concentration profile, penetration depth

### 1. 서 론

철근콘크리트구조물이 해양 환경에 노출될 때 가장 문제로 되는 점이 매립 철근의 부식이다. 부식이 진행되면 철근이 부피 팽창을 일으키게 되고, 발생하는 팽창압으로 인해 결국 주위에 미세 균열을 유발하게 된다. 또한 부착강도 및 강성의 감소를 초래하여 결국 구조물의 내구성을 감소시킨다. 이러한 철근부식은 철근의 부동태 피막을 파괴시키는 염화물이 콘크리트 내부로 침투하여 발생한다. 최근 국내에서도 해양 RC 구조물의 건설과 제설염 사용의 증가로 인해 콘크리트의 내염특성에 대하여 관심이 높아지고 있으며 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는 실정이다<sup>1-3)</sup>.

콘크리트 내부로의 염화물 침투는 주로 농도차에 의한 확산을 통해 이루어진다. 염화물 확산은 확산계수에 의해 결정되어지며, 이러한 확산계수는 콘크리트 중의 염화물

침투속도를 예측하도록 한다.

확산계수를 결정짓기 위하여 많은 염화물침투시험법에 대한 연구 결과가 소개되었다<sup>4)</sup>. 그러나, 시험법에 따른 차이에 대한 보고결과가 미진하여, 측정된 결과의 상호비교 검토가 어려운 실정이다.

또한, 콘크리트는 공극구조를 가진 재료로써, 콘크리트 내부의 공극구조에 따라 염화물 침투특성이 변하게 된다. 내부 공극이 수밀하게 되면 염화물 침투에 대하여 물리적으로 저항하게 된다. 그리고 콘크리트의 염화물 침투특성은 배합시 첨가되는 결합재의 화학적 구성성분에 따라 변화된다고 보고되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 콘크리트 물성이 염화물 확산에 미치는 영향을 검토하고, 염화물침투시험법에 따른 염화물 확산계수 변화를 비교/분석하였다. 이러한 결과를 통하여 얻어진 시험법 및 평가법 간의 확산계수 상관관계를 통하여 타당한 염화물평가법을 제시하는데 목적을 두었다. 또한 콘크리트 물성에 따른 총 염화물과 자유염화물관계를 파악함으로써, 콘크리트의 물리/화학적 염화물 구속 정도를 제시하고자 하였다.

\* Corresponding author

Tel : 033-640-2418 Fax : 033-646-1391  
E-mail : eiyang@kangnung.ac.kr

## 2. 염화물 확산계수의 평가

콘크리트 염화물 확산계수는 시험방법에 따라 평가식의 적용에 있어 차이를 두었다. 농도차에 의한 비정상 상태로 확산실험이 이루어 질 때, 확산계수의 평가는 보통 Fick's second law의 일반해를 이용하여 평가한다. 본 연구에서도 침지실험을 통하여 얻어진 깊이별 염화물량을 토대로 이 일반해를 적용하여 평가하였다. 아래 식(1)은 Fick's second law의 일반해를 나타낸다. 여기서,  $C_0$ 는 초기 농도를 말하며,  $x$ 는 측정 깊이,  $t$ 는 침지 재령을 말한다.

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

이와 더불어 침지 실험에 있어서 재령에 따라 0.1 N의 질산은 용액을 분무함으로써 염화물 침투깊이를 측정하고, 이에 기초하여 결보기 확산계수를 결정하였다. 식(2), (3)은 결보기 확산계수 평가에 사용된 식이다.  $C_i$ 는 콘크리트 내부의 초기농도로써, 0으로 가정하였다.  $C_d$ 는 질산은 분무에 의해 발생하는 변색구간에서의 실제 염화물 농도를 측정하여 반영하였다<sup>5)</sup>.

$$y_d = erfc^{-1}\left(\frac{c_d - c_i}{c_0 - c_i}\right) \quad (2), \quad D_a = \left(\frac{x_d}{y_d \sqrt{4t}}\right)^2 \quad (3)$$

또한, 확산촉진실험(CTH)에 의하여 염화물 확산계수를 파악함과 동시에 세 가지 확산계수를 비교하여 그 차이를 파악하였다. CTH에 의한 확산계수평가는 Tang & Nillson이 Nernst-Einstein식으로부터 유도한 아래 식(4)을 이용하여 평가하였다. 또한, 전기적 확산 촉진실험에 사용된 실험변수값을 나타내면 Table 1과 같다.

$$D = \frac{R T}{z F E} * \frac{x_f}{t} \quad (4)$$

$R$ 은 기체 상수,  $T$ 는 절대 온도,  $F$ 는 페러데이 상수이며,  $x_f$ 는 질산은 분무에 의해 측정된 침투깊이를 말한다.  $E$ 는 실험동안 통과한 전하량을 나타내며, 비정상 상태로 실험이 수행되었다<sup>6)</sup>.

## 3. 실험개요

### 3.1 사용재료

#### 3.1.1 시멘트

W/C비에 따른 확산계수를 살펴보자 1종 포틀랜드시멘트를 이용하여 시험체를 제작하였다.

#### 3.1.2 잔골재 및 굵은골재

본 실험에서 잔골재는 연곡천의 자연사를 사용하였고, 굵은골재는 안인진리의 쇄석골재를 사용하였다. 굵은골재

의 최대 치수는 25mm이다. 사용된 골재의 물리적 성질은 Table 2와 같다.

### 3.1.3 혼화제

W/C 비에 따라 동일한 공기량과 슬럼프 확보를 위하여 국내 J사의 AE제와 감수제를 사용하였다.

## 3.2 콘크리트 배합

본 실험에서는 콘크리트 내부로의 염화물 침투속도를 결정짓는 확산계수를 살펴보자 W/C비 40, 50, 60%에 대하여 각각 배합하였다. 염화물 확산계수에 있어 공기량과 골재의 영향을 줄이기 위하여 각 배합에서 굵은골재의 양을 동일하게 배합하고, 혼화제를 사용하여 공기량 또한  $5 \pm 1\%$ 로 일정하게 실험하였다. 실험에 사용된 배합표는 Table 3과 같다. 제작된 시험체의 양생은  $20 \pm 3^\circ\text{C}$ 의 온도에서 수중양생하였다.

## 3.3 실험방법

### 3.3.1 염화물 침투 실험

콘크리트의 염화물 확산 계수를 측정하기 위하여 지금까지 다양한 실험 방법이 적용되어 왔다. 본 연구에서는 침지 실험과 전기적 실험방법을 통하여 확산 계수를 측정하였다. 침지 실험은 NordTest NTBuild 443에 따라  $\varnothing 10 \times 10 \text{ cm}$  콘크리트 시험체를 사용함으로써 농도차에 의해 콘크리트의 미세공극을 통하여 염화물이 확산하도록 하는 실험 방법이며, 실험 장치는 Fig. 1과 같다. 수행된 침지 실험은 2.8 mol의 NaCl과 해수를 사용하여 비교하였으며,

Table 1 CTH test detail

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

Table 2 Physical properties of aggregates

Type	Item	Specific gravity		Absorption (%)	F.M.
		2.59		1.01	2.65
Sand	2.59			1.01	2.65
Gravel	2.78			0.62	6.80

Table 3 Mix proportions of concrete

W/C (%)	S/a (%)	Unit weight(kg/m <sup>3</sup> )			
		W	C	S	G
40	43	170	425	721	1022
50	45	172.5	345	782	1021
60	46	175	292	816	1024

염화물 이온의 양방향 침투를 목적으로 시험체의 옆면을 에폭시로 코팅함으로써 염화물의 침투를 막았다.

확산 측정 실험은 Fig. 2와 같이 Tang & Nilsson<sup>6)</sup>이 제안한 비정상 상태의 확산실험장치를 통하여 실험하였으며, 콘크리트 시험체에 30V의 전압을 8시간 동안 적용하였다. 음극과 양극의 전극은 모두 Stainless steel plate를 사용하여 측정하였다. 또한, 수조의 크기를 크게 함으로써 발생하는 열을 최대한 흡수할 수 있도록 하였으며, 수조의 온도는  $15 \pm 1$  °C로 일정하게 유지되도록 실험하였다.

### 3.3.2 염화물 침투 깊이의 측정

콘크리트 내부로의 염화물 침투깊이는 침지 실험의 경우 각 W/C비에 대하여 각각 4재령에 걸쳐 측정하였다. 염화물 침투깊이는 질산은용액( $\text{AgNO}_3$ )을 시험체의 할렬면에 분무함으로써 변색원리를 이용 측정하였다<sup>5)</sup>.

### 3.3.3 염화물 이온의 측정

농도 프로파일과 변색구간에서의 염화물이온의 농도를 측정하고자 침지된 시험체로부터 깊이별로 6mm 두께의 시료를 채취/분쇄하여 ASTM C 114(산가용성 염화물, 수용성 염화물 측정법)의 시험법에 따라 염화물이온을 추출하였다<sup>7)</sup>. 추출된 염화물은 선택성 전극을 사용하여 측정하였다.

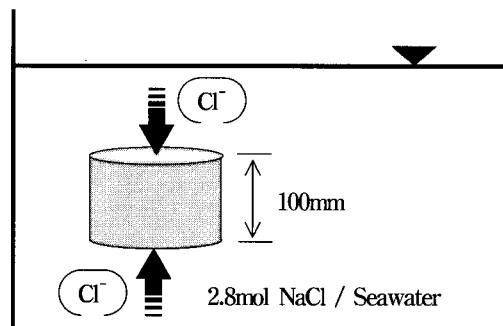


Fig. 1 Immersion diffusion test

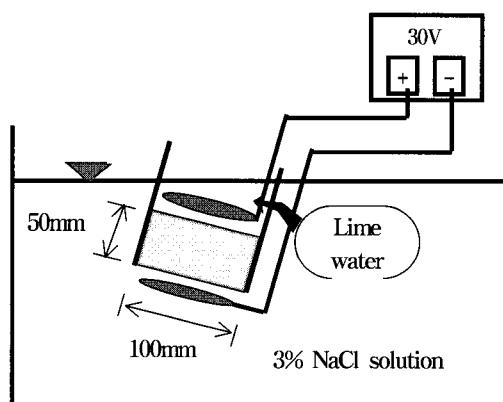


Fig. 2 Electronic diffusion test

### 3.4 실험변수

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 실험 하였고, 양생 재령을 7일, 28일로 함으로써 콘크리트의 수화도에 따른 염화물 침투의 변화를 알아보기자 하였다.

또한, 염화물 침투에 있어서 콘크리트 시험체를 장기적인 용액침지와 전압차에 의한 염화물 강제침투를 비교하여 시험법에 따른 콘크리트의 확산계수 변화를 알아보았다. 한편, 시험체의 침지 용액은 해수와 2.8mol의 NaCl용액을 비교실험하여 염화물 도입원과 농도에 따른 확산계수 차이를 알아보기자 하였다. 해양에 노출된 콘크리트의 경우, 해수의 간헐적인 반복 견습을 받게 된다. 본 실험에서는 반복견습을 실험 변수로 두기위해 7일은 기중에 7일은 침지시킴으로써 상사하였다. 실험변수를 정리하면 Table 4와 같다.

## 4. 실험결과

### 4.1 염화물 침투 결과

#### 4.1.1 반응농도의 깊이 변화

재령과 W/C비에 따른 콘크리트 염화물 침투깊이 결과를 평가하기 위하여, 7일 양생 후 해수에 침지된 시험체를 할렬 후 0.1 N의  $\text{AgNO}_3$ 를 분무하여 변색하는 구간으로부터 측정된 염화물 이온 깊이 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 결과를 살펴보면, 동일한 재령에서 W/C비가 증가할수록 염화물 침투 깊이가 깊어지며, 초기 재령에 염화물 침투가 많은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 W/C비가 증가함에 따라 콘크리트 내부의 조직이 느슨해짐으로 인하여 물리적인 저항능력이 떨어지게 되고, 또한 시멘트 성분 중 염화물을 구속하는 것으로 밝혀진  $\text{C}_3\text{A}$ 와  $\text{C}_4\text{AF}$ 가 적어지기 때문이다. 한편, 염화물의 침투깊이는 W/C비에 비례하여 나타나지 않았으며, W/C=50% 이상에서 콘크리트의 염화물이온의 침투저항성이 크게 저하하는 것으로 판단된다.

Table 4 Test variables

Item	Content	Detail
W/C ratio	Penetration depth variance	40, 50, 60 %
Curing period		7, 28 days
Exposure condition		dry, wet
Immersion condition		Seawater 2.8mol NaCl
Test method	NordTest NTBuild 443 Tang and Nilsson	Bulk immersion test CTH

Fig. 4는 W/C=50%를 가지며, 7일 수중 양생 후 시험체를 해수와 2.8mol의 염화나트륨 용액에 침지 시켰을 때의 침투깊이를 나타내며, 아울러 해수와 기중에 7일 간격으로 반복 견습시켰을 때의 결과를 함께 나타내었다. 동일한 시간에서 농도가 높은 2.8mol의 염화나트륨 용액에 침지된 시험체가 침투깊이가 크게 나타났다.

한편, 해수에 지속적으로 침지된 시험체와 반복적인 견습을 받은 시험체가 거의 동일한 침투깊이로 측정되었다. 이것은 구조물 염화물 농도가 높은 환경에 노출될 때, 많은 염화물 침투를 받을 수 있다는 것을 의미한다. 이에 비해, 반복적인 견습에 대한 효과에 대해서는 좀 더 검토해야 할 것으로 판단된다.

본 연구에서는 현재 사용되고 있는 질산은 용액의 분무 시험법에 있어 분무되는 농도를 달리하여 침투깊이를 측정하였다. 질산은용액은 0.05N과 0.1N의 두 농도를 사용하여 시험하였으며, Fig. 5는 7일 양생 후, 해수에 침지된 시험체의 분무 결과를 나타낸다. 결과에 의하면, 0.05N의 질산은 용액으로 침투깊이를 측정했을 경우가 0.1N의 경우보다 더 많은 침투깊이를 보인다.

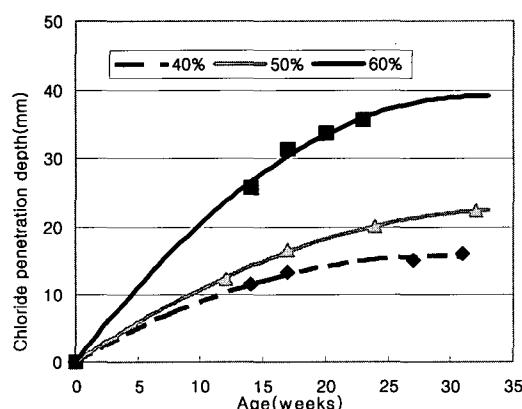


Fig. 3 Penetration depths with ages and W/C ratio

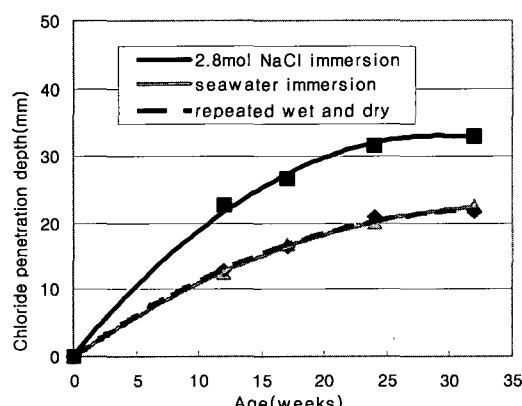


Fig. 4 Penetration depths with immersion solution and condition

이것은 분무되는 질산은용액의 농도가 낮을수록 변색구간에서의 반응하는 염소이온의 농도가 낮게 되어 침투깊이가 크게 나타나기 때문이다.

#### 4.1.2 깊이별 염화물 농도

본 연구에서는 장기 침지 실험을 통하여 깊이에 따른 염화물 이온양을 시험체 표면으로부터 6, 17, 28, 39mm에서 측정하였으며, 염화물이온은 총염화물과 자유염화물을 구분하여 결과를 얻었다. 측정된 결과 중, 28일간 수중양 생 후 해수에 침지시킨 시험체 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 측정결과에 따르면, 깊이에 따른 염화물량은 측정깊이가 깊어질수록 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 한편, W/C=40%, 50%의 경우 W/C비에 따른 차이가 크지 않았으나 W/C=60%의 경우 염화물량 침투가 급격히 증가하는 것으로 측정되었다. 이러한 경향은 앞에서 언급한 결과와 일치한다. 즉, 염화물량의 침투는 W/C비에 비례하지는 않았으며, W/C=50%와 W/C=60%사이에서 콘크리트의 염화물 저항성이 크게 변화는 임계점이 있는 것으로 생각된다. W/C=40%이고 침지조건이 다른 시험체들의 깊

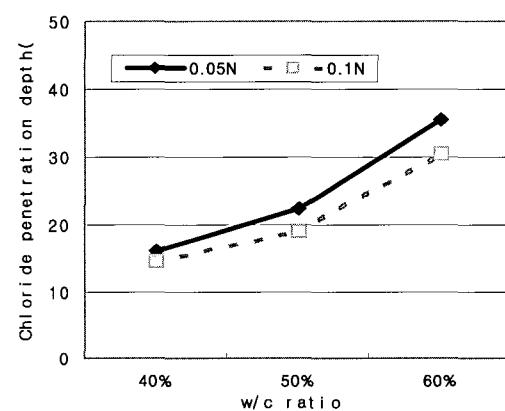


Fig. 5 Penetration depths with sprayed  $\text{AgNO}_3$  solution concentration

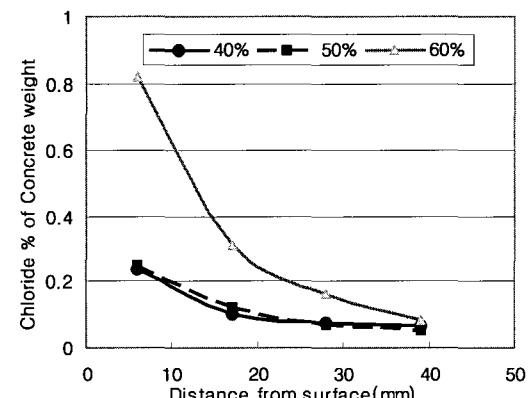


Fig. 6 Total chloride concentration profile with W/C ratio

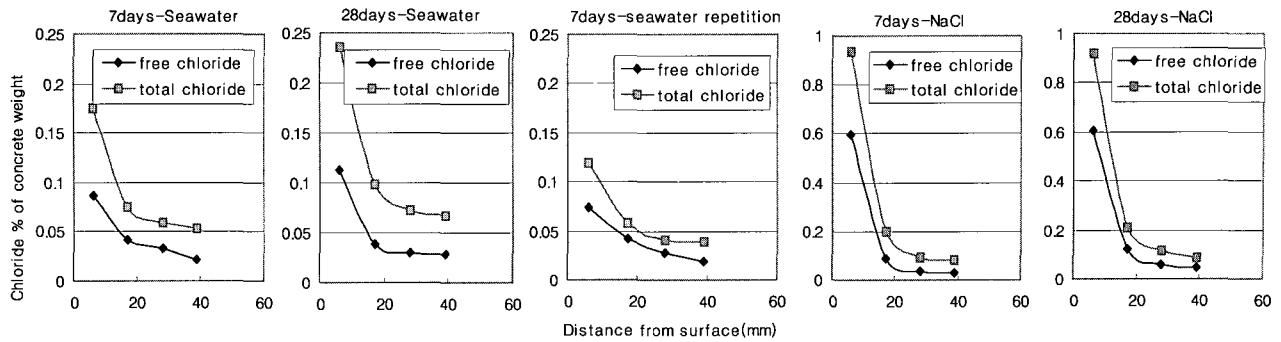


Fig. 7 Total and free chloride concentration profile with distance

이에 따른 염화물이온양을 Fig. 7에 나타내었다. 결과를 살펴보면, 총 염화물과 자유염화물로 표현되는 농도프로파일이 변수마다 비슷한 경향의 변화를 보이며, 총염화물에 의한 농도프로파일이 자유염화물의 프로파일보다 높은 농도에서 변화하며, 대략 두 배의 양인 것으로 측정되었다. 또한, W/C=50, 60 %의 경우도 40 %의 경우와 동일한 경향의 결과를 보였다.

한편, Fig. 7의 환경조건에 따른 염화물 침투량을 살펴보면, 상대적으로 염화물 농도가 낮은 해수의 경우와 농도가 짙은 NaCl의 경우 모두 양생을 실시한 재령(7, 28일)의 효과가 크게 나타나지 않았다. 이에 비해 건습의 반복작용을 받는 시험체의 경우 앞 절의 결과와 비슷한 결과를 보였다. 한편, Fig. 7에서 알 수 있는 바와 같이 6mm 위치, 즉 표면에 가장 가까운 위치의 data에 의해 확산특성이 결정될 수 있으므로 이에 대한 추가적인 검토가 요망된다.

#### 4.2 확산계수 결과 분석

##### 4.2.1 W/C비에 따른 확산 계수

앞 절로부터 얻은 농도 프로파일의 결과로 식(1)를 이용, 회귀분석을 통하여 Fig. 8과 같은 확산계수를 결정하였다. Fig 8은 모든 변수의 W/C비에 따른 확산계수를 나타내며, 이 결과에 따르면, 앞에서 언급한 바와 같이 W/C비가 커질수록 확산계수가 급격히 증가하는 경향을 보인다. 특히 확산계수의 변화가 W/C비 50%와 60%사이에서 크게 변화함을 알 수 있다. 일반적으로, 시멘트 성분 중 C<sub>3</sub>A와 같은 성분이 염화물을 구속하는 것으로 밝혀져 있으며, 이러한 결과는 W/C비가 커짐에 따라 C<sub>3</sub>A양이 적어짐으로 인해 염화물 구속효과가 떨어졌기 때문으로 판단된다. 또한, W/C비가 작을수록 콘크리트의 내부조직이 수밀해지기 때문이기도 하다.

$$D_{Free} = 0.087 \times EXP((W/C)/16) \quad (5)$$

$$D_{Total} = 0.10 \times EXP((W/C)/16) \quad (6)$$

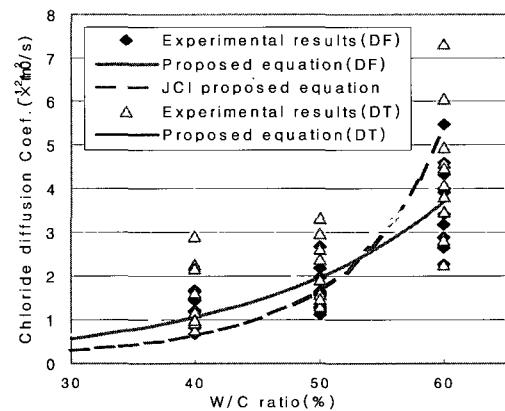


Fig. 8 Coefficient of diffusion with W/C ratio

또한, 실험을 통하여 얻어진 확산계수 결과를 토대로 W/C 비 만의 함수인 식을 제안하였다. 본 연구에서 제안한 식은 식(5)와 (6)이며, 일본콘크리트학회(JCI)에서 제안한 식과 비교하여 본 결과, W/C=50% 이하에서는 본 연구의 제안식과 JCI 제안식에 있어 큰 차이가 없었다. 그러나, JCI 제안식은 W/C=50% 이후의 확산계수에 있어서 본 연구의 제안식보다 과대평가하는 것으로 나타났다.

##### 4.2.2 양생재령에 따른 확산계수

일반적으로 콘크리트의 확산계수는 수화도의 영향을 받는다. 양생 재령이 길어지면 수화도가 높아지게 되고, 콘크리트 내부조직의 수밀성이 증가한다. Fig. 9는 해수에 침지된 시험체의 양생재령에 따른 확산계수를 장기실험과 단기 확산촉진실험의 결과로 나타낸 것이다. Fig. 9의 결과를 살펴보면, 단기 실험인 CTH시험의 경우에는 7일과 28일의 재령에 대한 영향이 크게 나타났으나 나, 장기 시험법을 통하여 측정한 침투깊이에 의하여 구한 확산계수는 이번 실험범위(7, 28일)의 양생재령의 영향이 거의 없는 것으로 나타났다. 따라서, 단기 실험결과로부터 장기 확산계수를 예측하고자 할 경우에는 이에 대한 검토가 필요한 것으로 사료된다. 한편, Aray<sup>8)</sup>등에 따르면, 콘크리트를 외부 염화물에 노출하는 경우는 양생기간이 길수록 염화물 구속이 감소하지만 그 경향이 뚜렷하지는 않다고 보고하고 있다.

#### 4.2.3 염화물 농도에 따른 확산계수

본 연구에서는 침지용액에 있어 해수와 2.8mol의 염화나트륨용액을 변수로 두어 실험하였다. Fig. 10은 7일 양생한 시험체에 대해서 침투깊이에 의한 확산계수( $D_A$ )의 결과를 나타낸다. 2.8mol 염화나트륨용액의 경우 일반 해수보다 4.5배 높은 염화물이온이 용해되어 있다. 실험결과에 따르면, 해수에 침지된 경우의 확산계수가 약간 작게 나타났으나, 비슷한 수준인 것으로 판단된다. 이에 비해, W/C비의 영향은 현저한 것으로 나타났다. 확산계수를 산정함에 있어 Fick's의 제 2법칙은 염화물 농도에 의한 확산계수 변화를 일정하게 가정하고 있으므로 염화물농도에 관계없이 일정한 값이 나오는 것을 고려할 때, 농도프로파일에 의한 확산계수( $D_c$ )와 침투깊이에 의한 확산계수( $D_A$ )에 있어 약간의 오차를 가지는 것으로 판단된다. 따라서, 고농도에서의 촉진실험이 이루어질 때는 초기 표면농도( $C_0$ )에 대한 검토와 함께 표면에 가까운 콘크리트의 농도데이터처리에 대한 검토도 아울러 필요할 것으로 판단된다.

#### 4.2.4 반복 견습에 의한 확산계수

구조물이 조수간만을 받는 해양환경에 건설될 때, 반복 견습으로 인해 부식이 침지된 경우보다 많이 발생하는 것으로 보고되었다. 이는 반복 견습을 받게 되면 확산만이 아닌 모세관 흡착에 의해 염화물의 침투가 추가되고, 산소의 침입 역시 용이해지기 때문이라고 생각된다. 본 연구에서는 이러한 반복 견습을 모사하고자 7일 간격으로 해수와 기중에 노출시켰다. Fig. 11에 반복 견습 시험체의 염화물 확산계수 결과를 나타내었다. 결과에 따르면 염화물의 침투량은 반복 견습에 의한 영향이 크지 않은 것으로 나타났다.

#### 4.2.5 시험법 및 평가법에 따른 확산계수 비교

장기와 단기로 나뉘어서 수행된 본 실험에서 확산계수는  $D_A$ ,  $D_c$ ,  $D_{CTH}$ 의 세 가지 방법으로 평가하였다. Fig. 12는 이러한 방법으로 구해진 결과를 정리한 것이다.

결과를 살펴보면, 각 시험법들은 W/C비에 따른 영향은 잘 반영하는 것으로 파악되었으며, 시험법에 따라 확산계수가 약간의 차이를 보였다. 특히, 장기실험과 단기실험의 결과가 일정한 관계를 유지하는 것으로 나타나 장기적인 실험대신 CTH 단기 실험에 의한 확산계수의 정량화가 가능할 것으로 판단된다.

한편, 현장 적용성이 우수한  $D_A$ 의 값은 W/C비의 영향이 특히 큰 것으로 나타나고 있어 이에 대하여 추가적인 검토가 요망된다. 따라서, 타당한 콘크리트의 염화물 확산

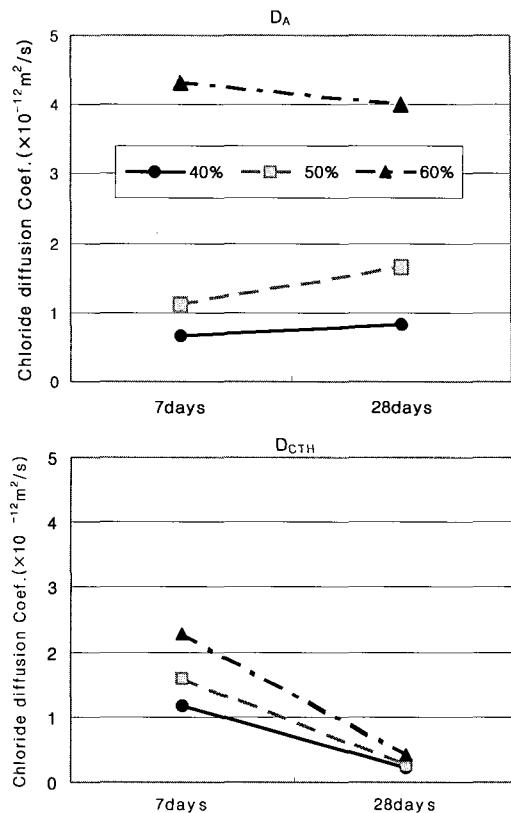


Fig. 9 Coefficient of chloride diffusion with curing ages

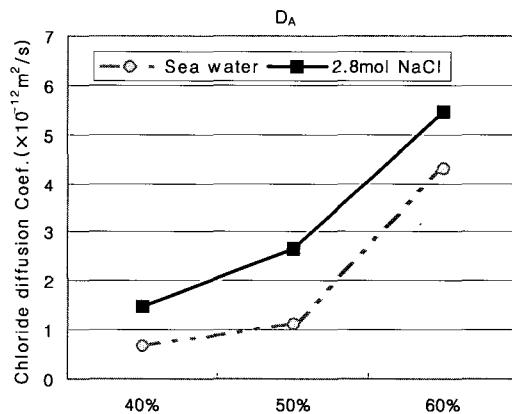


Fig. 10 Coefficient of chloride diffusion with chloride concentration

계수 평가를 하기 위해서는 현재 사용되고 있는 시험법간의 많은 비교 실험을 통하여 적절한 시험법의 적용과 평가가 있어야 할 것으로 판단된다.

### 4.3 총염화물과 자유염화물

#### 4.3.1 자유염화물과 총염화물에 대한 확산계수 상관관계

본 연구에서는 자유염화물과 총염화물에 의해 얻어진 확산계수( $D_F$ ,  $D_T$ ) 결과에 기초하여 두 확산계수 간의 상관관계를 파악하여 보았다. Fig. 13은 그 결과를 나타내며,

Table 5 Definition of diffusion coefficients

Diffusion acceleration test	Long-term immersion test	
$D_{CTH}$	$D_c$	$D_A$
by voltage difference	by concentration profile	by penetration depth

그림(a)는 농도 프로파일에 의하여 구한 확산계수 결과이며, 그림(b)는 침투깊이에 의한 결보기 확산계수의 결과이다. Xinying Lu 등의 연구결과<sup>9)</sup>에 따르면 그들은  $D_T$ 가  $D_F$ 보다 2.8배 정도 크다고 보고하고 있다. 그러나, 본 연구 결과는 총염화물에 의한 확산계수가 자유염화물에 의한 확산계수보다 약간 상회하는 결과를 나타낸다. 이러한 차 깊이의 농도부터 확산계수를 평가하였기 때문인 것으로 판이는 Xinying Lu<sup>9)</sup>등의 경우 표면농도를 배제하고, 3mm 단된다. 콘크리트의 염화물 확산 계수를 평가하는데 있어, 염화물에 직접 노출되는 표면에 가까운 콘크리트의 농도값 결정에 대한 검토가 더 필요할 것으로 판단된다.

#### 4.3.2 구속염화물과 자유염화물의 상관관계

본 연구에서는 깊이별 염화물이온 양을 측정할 때, 동일한 시료에 대하여 자유염화물( $C_F$ )과 총염화물( $C_T$ ) 결과를 얻었다. 이러한 결과를 토대로 깊이에 따른  $C_F/C_T$ 비를 살펴보았는데, 그 결과는 Fig. 14에 나타나 있다. 결과에 따르면 표면으로부터 깊이가 증가함에 따라  $C_F/C_T$ 비가 감소하는데, 이것은 깊이가 증가함에 따라 총 염화물에 비해 자유염화물이 적다는 것을 의미한다.

또한, W/C=40%의 경우, W/C=50%, 60%에 비해 자유염화물이 적은 것으로 나타났고, W/C=50%와 60%는 비슷한 결과를 보인다.

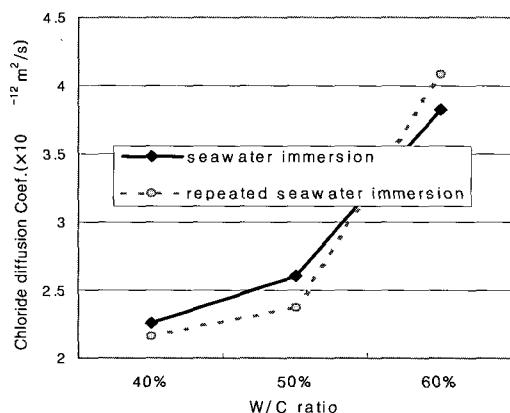


Fig. 11 Coefficient of chloride diffusion with repeated wet and dry

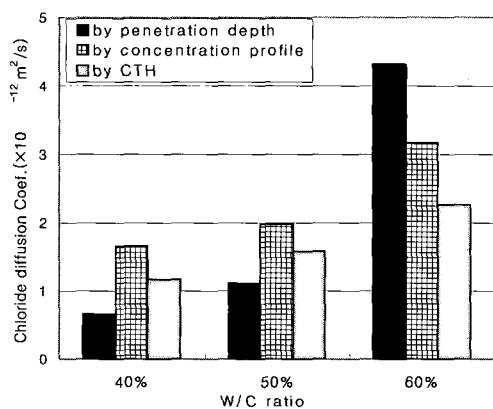


Fig. 12 Diffusion coefficient with testing method

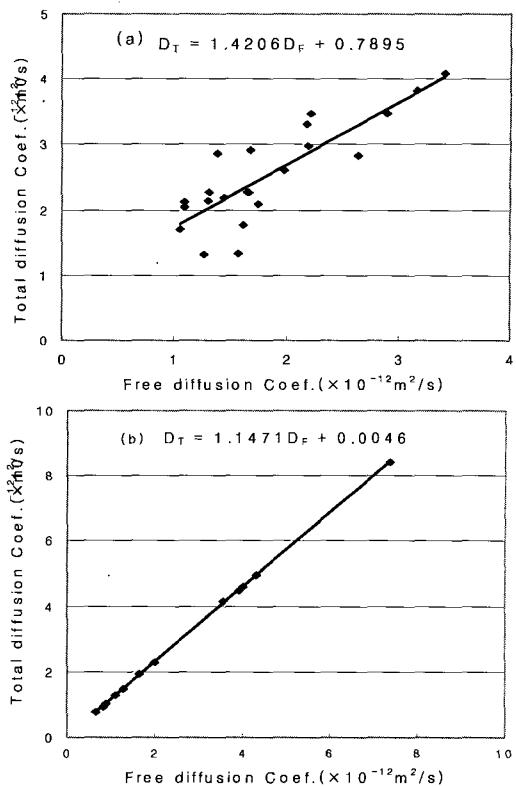


Fig. 13 Relationship between  $D_T$  and  $D_F$

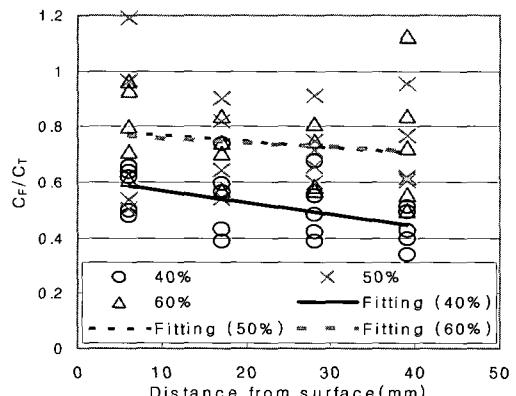


Fig. 14 Relationship between  $C_F$  and  $C_T$  with distance from surface

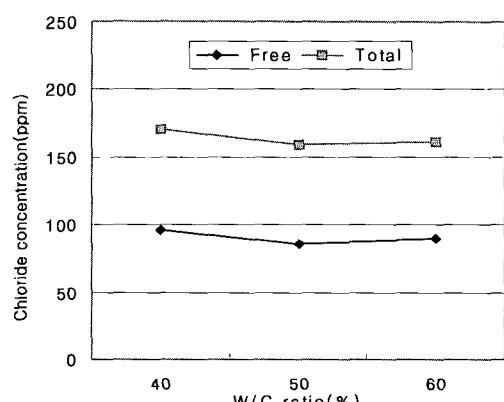


Fig. 15 Chloride concentration on colored parts

이러한 결과는 W/C=40%의 경우, 내부조직이 치밀해짐으로 인하여 염화물의 많은 침투가 이루어지지 않았고, 따라서 C<sub>3</sub>A에 의한 결합 비율이 크기 때문이다. 한편, W/C=60%의 경우, 40%와 50%에 비해 염화물 침지 재령이 3개월 정도 짧은 실험결과이며 동일 재령일 경우 W/C=50%보다 큰 비율의 실험결과를 보일 것으로 예상된다.

#### 4.4 변색 구간에서의 염화물 이온농도

Otsuki<sup>5)</sup>의 연구에 의하면 0.1N AgNO<sub>3</sub> 용액을 분무하였을 경우, 자유염화물 양이 W/C비에 상관없이 0.15%로 일정하다고 보고하였는데, 본 연구결과에서도 W/C비에 따라 변색구간에서의 자유염화물양(F)에 있어서는 커다란 차이가 없는 것으로 나타났다. 한편, 최근 많이 쓰이는 변색법은 분무되는 질산은용액과 콘크리트의 세공용액의 pH와 관련되는데, 본 실험에서 변색구간에서의 pH는 W/C비 40, 50, 60%에 대하여 각각 12.76, 12.81, 12.90을 나타내었다.

### 5. 결 론

콘크리트의 물성과 시험법이 염화물의 확산 계수에 미치는 영향을 파악하기 위하여 수행된 본 실험의 연구결과를 정리하면 다음과 같다.

- 1) 동일한 재령에서 W/C비가 증가할수록 염화물 침투깊이 가 크게 나타났으나, W/C비에 비례하여 나타나지는 않았다. 특히, W/C=50% 이상의 콘크리트는 염화물 침투 저항성이 크게 저하한다. 본 연구에서는 W/C비에 따른 확산계수 추정식을 제안하였다.
- 2) 확산계수에 있어 양생재령에 따른 영향은 적은 것으로 보인다. 그러나 단기 실험의 경우 양생재령의 영향이 크게 나타나는 등, 단기 실험으로 장기 실험결과를 예측하고자 할 경우 측정재령의 제한이 필요할 수 있다.
- 3) 각 시험법들은 W/C비에 따른 영향은 잘 반영하는 것으로 파악되었으며, 특히 장기실험과 단기실험의 결과가 일정한 관계를 유지하는 것으로 판단되며, 장기적인 실험대신 CTH 단기 실험에 의한 확산계수의 안정적인 정량화가 가능할 것으로 판단된다.
- 4) 총염화물에 의한 확산계수가 자유 염화물에 의한 확산계수보다 약간 상회하는 결과를 보였으며, 표면 농도값 기준에 대한 검토가 필요하다. 한편, 깊이가 증가함에 따라 C<sub>F</sub>/C<sub>T</sub>비는 감소하였다.

5) W/C비에 따라 변색구간에서의 자유 염화물양에 있어서는 커다란 차이가 없는 것으로 나타났다. 현장 적용이 손쉬운 변색법에 대한 추가 검토가 있어야 할 것으로 판단된다.

### 감사의 글

이 논문은 2002년도 한국 학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2002-03-D00371)

### 참고문헌

1. 문한영외, “해양환경하에 위치한 구조물의 내구성 저하”, 한국콘크리트학회, 연구소 위원회 발표집, 2002, pp.57~72.
2. 오병환외, “콘크리트 구조물의 염화물 확산거동 및 침투 해석”, 한국콘크리트학회, 연구소위원회보고서, 2001, pp. 201~223.
3. 신도철, 손형호, 김영웅, “염해환경 하에서의 콘크리트 내구성 증진에 대한 고찰”, 콘크리트학회지 14권 2호, 2002, pp.103~109.
4. “Standard Method of Test for Resistance of Concrete to Chloride Ion Penetration,” (T259-80), American Association of State Highway and Transportation Officials, Washington, D.C., U.S.A, 1980.
5. Otsuki, N., Nagataki, S., and Nakashita, K., “Evaluation of AgNO<sub>3</sub> Solution Spray Method for Measurement of Chloride Penetration into Hardened Cementitious Matrix Materials,” *ACI Materials Journal*, Vol.89, No.6, 1992, pp.589~92.
6. Tang, L. and Nilsson, L.-O., “Rapid Estimation of Chloride Diffusivity in Concrete by Applying an Electrical Field,” *ACI Materials Journal*, Jan-Feb. 1992, pp.49~53.
7. ASTM C 114, “Standard Test Method for Chemical Analysis of Hydraulic Cement,” ASTM Committe C01, Annual Book of ASTM Standards, 2000, pp.18~20.
8. Arya, C., Buenfeld, N.R., and Newmann, J.B., “Assessment of Simple Method to Determining the Free Chloride Content of Cement Pastes,” *Cement and Concrete Research*, Vol.17, 1987, pp.907~918.
9. X. Lu, “Relationship between the Free and Total Chloride Diffusivity in Concrete,” *Cement and Concrete Research*, Vol.32, 2002, pp.323~326.

### 요 약

RC 구조물이 해양 환경에 노출되거나 염화물 환경에 놓이면 콘크리트 속의 매립철근의 부식이 발생한다. 철근의 부식은 구조물의 내구성을 감소시키게 되며, 이러한 부식은 염화물의 침투로 인해 발생하게 된다. 이에 본 연구에서는 염화물 침투실험을 통하여 콘크리트 물성과 시험법이 염화물 확산에 미치는 영향을 살펴보았다. 실험 결과에 따르면, W/C비와 시험법 모두 콘크리트의 확산계수에 영향을 미치는 것으로 나타났다. W/C비가 증가함에 따라 확산계수도 증가하였으나, 비례하여 증가하지는 않았다. 또한, 시험법에 따른 확산계수의 경우, W/C비의 영향은 잘 반영하나 시험법에 따라 확산계수의 차이가 보인다. 본 연구에서는 W/C비에 따른 확산계수 추정식을 제안하였다.

핵심용어 : 부식, 염화물 이온, 확산계수, 농도 프로파일, 침투 깊이