

방청제를 함유한 콘크리트의 염소 이온 확산 특성

Chloride Diffusion Properties of Concrete with Corrosion Inhibitor

구 현 본*
Koo, Hyun-Bon

이 광 명**
Lee, Kwang-Myong

정 영 수***
Chung, Young-Soo

ABSTRACT

Recently, the degradation of reinforced concrete structures due to physical and chemical attack has been a major issue in construction engineering. One of the main causes of degradation of concrete structures can be ascribed to chloride-induced corrosion, i.e., the rapid penetration of chloride ions into concrete. To estimate durability of reinforced concrete structures exposed to marine environment, many different kinds of accelerated tests to evaluate the concrete diffusivity were proposed. In this study, present test methods are reviewed and a proper test method for concrete is selected. The diffusion coefficients of concrete with corrosion inhibitor are measured using the proposed method, and then, measured values are compared to those of concrete without corrosion inhibitor. It is found from experimental results that diffusion coefficient are decreased with curing ages.

1. 서론

최근, 산업 발전과 더불어 콘크리트 구조물이 유해환경에 노출될 가능성이 높아지고 양질의 천연 시공 자원이 고갈되어감에 따라 장기적인 관점에서 노출 환경과 사용 재료에 따른 콘크리트의 내구적 열화 현상이 상당수 보고되고 있다. 구조물의 발생 가능한 주요 열화 현상으로는 염해, 중성화, 동결 융해 등을 들 수 있으며 이 중에서도 특히 콘크리트 내부로 침투한 염소 이온 침투에 의한 철근의 부식 현상, 즉 염해는 그 발생 빈도나 손상 정도 면에서 매우 심각한 열화 요인으로 거론되고 있다.

일반적으로 콘크리트로의 염소 이온 침투 현상은 확산 메카니즘에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다. 콘크리트로의 염소 이온 침투 거동은 Fick의 확산 법칙을 근거로 한 확산 모델을 통해 모사되고 있으며 모델 내에서 해당 콘크리트의 확산 특성은 확산 계수를 통해 반영되고 있다. 또한 이러한 콘크리트의 확산 특성은 일반적으로 콘크리트 공극의 크기와 구조, 사용된 시멘트의 종류, 양생조건(온도, 상대습도), 콘크리트의 수화도와 같은 여러 인자로 인해 일정한 수준을 유지하지 못하고 변화하는 것으로 알려져 있다. 지금까지 확산 계수 측정을 위한 여러 실험적 방법이 제안되고 있으나 제안된 각 실험 방법마다 다소 문제점을 가지고 있고, 확산 계수에 미치는 여러 인자의 영향, 특히 재령에 따른 확산 계수의 변화를 파악하는 데에 적합하지 않아 그 적용에 많은 어려움이 있다.

본 연구에서는 기존에 제안된 여러 가속 실험을 고찰하여 확산 계수 측정에 적합한 가속 실험 방법의 결정하고, 결정된 방법으로 방청제 사용 유무에 따른 콘크리트의 확산 계수의 차이를 비교하였으며 또한 재령에 따른 확산 계수 값의 정량적인 변화를 측정하였다.

*정회원, 성균관대학교 토목공학과 석사과정

**정회원, 성균관대학교 토목공학과 부교수

***정회원, 중앙대학교 토목공학과 교수

2. 확산 계수 측정 실험

2.1. 제안된 각 실험 방법의 비교

일반적으로 대부분의 가속 실험은 외부에서 일정한 전압을 가해 염소 이온의 확산을 촉진시키는 전기적 방법을 사용하고 있으며 이를 통해 이온의 확산 계수와 관련된 임의의 parameter를 측정한다. Table 1에서 보는 바와 같이 지금까지 제안된 가속 실험 방법은 각 실험 방법에 따라 사용 전압, 소요 시간, 실험 측정 사항이 다르다.

Table 1 제안된 확산 계수 측정법의 비교

실험 방법	사용전압	실험시간	측 정 사 항	비 고
CD Test ⁽¹⁾	-	2~3 months	시편내의 염소 이온의 농도	pure diffusion test
Coulomb Test ⁽¹⁾	60 V	6 hr	통과 전하량	-
Zhang & Gjorv's Test ⁽²⁾	12 V	1~3 weeks	확산 셀에서의 염소 이온 농도	steady state test
Dhir's Test ⁽¹⁾	10 V	1~3 weeks	확산 셀에서의 염소 이온 농도	steady state test
Tang & Nilsson's Test ⁽³⁾	30 V	4~48 hr	염소 이온 침투 깊이	non steady state test

2.2. 제안된 각 실험 방법의 문제점

(1) Coulomb Test

이 시험 방법은 가해진 전기장이 공극수 내에 존재하는 모든 이온의 이동에 관여하기 때문에 측정된 총 전하량 중 특정 이온의 확산에 해당하는 부분을 판별하기가 불가능하다. 또한 사용 전압이 매우 크기 때문에 실험시 용액의 온도를 매우 상승시켜 확산하는 이온의 운동성에 상당한 영향을 미친다. 이러한 이유로 Coulomb test로 콘크리트의 확산 특성에 관한 정량적인 평가를 하기는 어렵다.

(2) Zhang과 Gjorv의 제안 방법과 Dhir의 제안 방법

두 제안 방법 모두 정상 상태의 실험 방법으로서 실험을 수행하는데 너무 많은 시간이 소요된다. 따라서 이 제안 방법으로 확산 계수를 측정할 경우, 재령에 따른 변화 양상을 파악하는 데에 다소 무리가 있다. 특히 Dhir의 실험은 계산된 PD index의 값이 기존에 확산 셀 방법으로 측정한 확산 계수보다 100배정도 큰 값을 나타냄에 따라 PD test에 의한 결과를 확산 계수로 사용하는 데에는 많은 문제가 있는 것으로 사료된다.

(3) Tang과 Nilsson의 제안 방법

염소 이온 침투 깊이를 측정하기 위한 별도의 방법이 필요하다. 또한 측정된 염소 이온의 침투깊이로부터 확산 계수를 결정하기 위해서는 다른 방법에 비해 비교적 복잡한 수치 해석을 수행해야 한다.

3. 실험 개요

3.1 콘크리트 배합비

방청제 유무에 따른 콘크리트의 염화물 확산특성을 고찰하기 위해 아래 Table 2와 같은 배합으로 콘크리트를 제조하였다. 또한 방청제 사용에 따른 배합 구분은 아래 Table 3과 같다. 방청제를 사용하여 콘크리트를 제조한 경우, 방청제 사용량만큼 수량을 감하였다.

Table 2 콘크리트 배합비

굵은 골재의 최대 치수 (mm)	W/C (%)	s/a (%)	단위 재료량 (kgf/m ³)				AE 감수제 (kgf/m ³)	유동 화제 (kgf/m ³)	방청제 (kgf/m ³)	
			C	W	S	G			국내J사	국외G사
25	51	40	360	184	689	1065	0.25	5.76	4	13

Table 3 배합 구분

구분	내용
RO Series	방청제를 사용하지 않은 콘크리트
RJ Series	국내 J사에서 제조한 방청제를 사용한 콘크리트
RG Series	국외 G사에서 제조한 방청제를 사용한 콘크리트

3.2 실험 방법

(1) 확산 실험 방법

본 연구에서는 염소 이온의 운동성에 영향을 미치는 사용 전압의 크기와 소요되는 실험 시간을 모두 고려하여 Tang과 Nilsson⁽³⁾이 제안한 실험 방법을 사용하기로 결정하였다. 이 실험 방법은 다른 제안 방법에 비해 확산 계수를 신속하게 측정할 수 있어 재령에 따른 확산 계수의 변화를 측정하는데 적합하다. 또한 실험 중 콘크리트의 온도 변화가 적고 통과 전류 또한 거의 일정하여 콘크리트의 염소 이온 확산 특성을 비교적 정확하게 파악할 수 있다. 이 외에도 비정상 상태 (non steady state) 상태의 실험이라는 특성 때문에 염소 이온의 구속 효과가 반영된 유효 확산 계수를 실험을 통해 직접적으로 결정할 수 있으며 별도의 실험 장치를 제작할 필요없이 ASTM 1202-91 실험시 사용된 확산셀 장치로도 실험이 가능한 장점이 있다. 실험의 세부 사항은 아래 Table 4에 제시된 바와 같다.

Table 4 실험 장치 세부 사항

항목	내용
사용 시편	직경 100 mm, 두께 50 mm
사용 전압	DC 30V
실험 시간	4~48 시간 (단, 시험 수행 전 시편을 완전히 포화시켜야 한다.)
측정 대상	실험 수행 후 시편을 조각어 colorimetric 방법으로 시편내의 염소 이온의 침투 깊이를 측정

(2) 염소 이온 침투 깊이 측정 방법

실험 수행 후 콘크리트 시편을 조겐 다음 0.1N 질산은(AgNO₃) 살포하여 염소 이온의 침투 깊이를 측정하였다⁽⁴⁾.

3.3 확산 계수 산정 방법

(1) 수정 Fick의 제2법칙을 이용하는 방법

Tang과 Nilsson⁽³⁾은 확산 계수를 결정하기 위해 다음과 같은 식을 제안하였다.

$$D = \frac{RT}{zFE} \frac{x_f}{t} \tag{1}$$

여기서, R 는 기체 상수, T 는 절대 온도, z 는 이온의 원자가, F 는 Faraday 상수, E 는 공급되는 전압, x_f 는 농도 profile 변곡점, t 는 실험 소요 시간을 나타낸다.

확산 계수를 산정하는데 사용되는 염소 이온 농도 profile의 변곡점 x_f 는 실제 실험적으로 측정이 불가능하나 염소 이온의 침투 깊이 x_d 는 실험으로부터 직접 측정 가능하다. 따라서 실험으로 측정된 침투 깊이 x_d 와 염소 이온 농도 profile의 변곡점 x_f 와 관계를 수치해석을 통해 규명함으로써 위의 식을 이용할 수 있다. 일반적으로 전기장 $E = 600 \text{ V/m}$ 이고 온도 $T = 298 \text{ K}$ 이면 변곡점 x_f 와 염소 이온의 침투 깊이 x_d 의 관계는 다음과 같다.

$$x_f = x_d - 1.061 x_d^{0.589} \tag{2}$$

따라서 확산 계수는 다음과 같이 결정할 수 있다.

$$D = 1.189 \times 10^{-11} \left(\frac{x_d - 1.061 x_d^{0.589}}{t} \right) \tag{3}$$

(2) 정해(Exact Solution)를 이용하는 방법

Tang과 Nilsson⁽³⁾은 수정 Fick의 제1법칙에서 구한 염소 이온의 확산선속을 이용하여 유도된 확산 방정식의 정해를 다음과 나타내었다.

$$c = \frac{c_a}{2} \left[e^{ax} \operatorname{erfc} \left(\frac{x + aDt}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erfc} \left(\frac{x - aDt}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \tag{4}$$

여기서 $a = \frac{zFE}{RT}$, x 는 염소 이온의 침투 깊이이다.

식 (4)를 이용할 경우, 확산 계수는 수치 해석을 통해 결정된다. 본 연구에서는 오차함수를 해석하기 위해 다음과 같은 비선형 회귀분석식을 사용하였다⁽⁵⁾.

$$\operatorname{erf}(p) = K_1 p^6 + K_2 p^5 + K_3 p^4 + K_4 p^3 + K_5 p^2 + K_6 p \tag{5}$$

여기서, $K_1 = 0.00946$, $K_2 = -0.10522$, $K_3 = 0.43814$, $K_4 = -0.75950$, $K_5 = 0.15175$, $K_6 = 1.10763$ 이다.

4. 실험 결과

4.1 압축강도와 확산 계수 측정 결과

재령 28일에서 RO, RJ, RG의 압축 강도는 각각 33.6, 32.7, 30.0 MPa로 방청제를 함유한 콘크리트의 강도가 방청제를 사용하지 않은 경우에 비해 다소 낮게 나타났다.

재령 14, 28일에서 측정된 콘크리트의 확산 계수는 Table 5에 제시된 바와 같다. 시편이 콘크리트인 경우 침투 깊이가 골재의 영향 등으로 인해 다소 편차가 있었으나 비교적 균일한 침투 깊이를 측정할 수 있었다. Table 5에 제시되어 있는 침투 깊이는 0.1N 농도의 질산은 용액을 살포하여 10개 지점에서 측정된 침투 깊이의 평균값이다.

Table 5 확산 계수 측정 결과

재령 (days)	종류	Sample No.	측정 시간 (hr)	침투 깊이 (mm)	변곡점 (mm)	확산 계수 ($\times 10^{-12}$ m ² /sec)		
						Exact Solution	Governing Eq.	
14	RO	# 1	6	14.41333	9.30560	20.500	18.439	
		# 2	6	15.11778	9.86446	21.600	19.547	
		Avg.				21.050	18.439	
	RG	# 1	8	17.97778	12.16003		19.800	18.072
		# 2	8	18.26667	12.39404		20.200	18.419
		Avg.					20.000	18.246
	RJ	# 1	8	15.09600	9.84714		16.200	14.634
		# 2	8	15.50222	10.17062		16.700	15.115
		Avg.					16.450	14.875
28	RO	# 1	8	16.11111	10.65715		17.500	15.838
		# 2	8	16.42222	10.90647		17.800	16.209
		Avg.					17.650	16.024
	RG	# 1	8	15.44167	10.12235		16.600	15.043
		# 2	8	16.94167	11.32381		18.500	16.829
		Avg.					17.550	15.936
	RJ	# 1	8	12.80278	8.03937		13.300	11.948
		# 2	8	14.80833	9.61862		15.800	14.295
		Avg.					14.550	13.122

4.2 결과 분석

(1) 확산 계수 측정 실험 방법의 제안

본 실험에서는 방청제 사용 유무에 따른 확산 계수의 차이와 재령에 따른 확산 계수의 변동성을 측정하기 위한 실험 연구를 수행하였다. 재령에 따른 확산 계수의 변동성을 측정하기 위해서는 확산 계수를 가능한 짧은 시간 내에 측정할 수 있어야 한다. 따라서 본 연구에서는 Tang과 Nilsson이 제안한 비정상 상태 (non steady state)의 실험 방법을 사용하였으며 염소 이온 침투 깊이는 Otsuka 등이 제안한 0.1N 질산은 용액 살포법을 이용하여 측정하였다.

(2) 재령에 따른 확산 계수의 변동성

14, 28일 실험 결과 재령에 따라 콘크리트의 확산 계수가 감소하는 결과를 얻었다. 이는 재령이 지남에 따라 시멘트의 수화반응이 진행되어 공극 구조가 점차 밀실해지기 때문인 것으로 사료된다. 또한 재령에 따른 확산 계수의 감소율 역시 재령에 따라 감소하였으며 이는 재령에 따라 콘크리트의 수화 발현율이 감소하는 경향과 유사하였다. 따라서 재령에 따른 확산 계수의 변동성은 콘크리트의 수화도와 상당한 관련이 있는 것으로 판단된다.

(3) 방청제 사용유무에 따른 압축 강도와 확산 계수의 차이

측정된 확산 계수 결과는 Table 5에 나타난 바와 같으며 RO와 RG 계열 콘크리트의 확산 계수는 정량적으로 유사한 수준을 나타냈으나 RJ 계열 콘크리트는 나머지 두 종류의 콘크리트에 비해 다소 낮은 확산 계수를 나타냈다.

5. 결론

본 연구를 통해 얻어진 결론은 다음과 같다.

- (1) 재령에 따른 확산 계수의 변화를 측정하기 위해서는 보다 신속한 확산 계수 측정 방법이 필요하다. 이를 위해 Tang과 Nilsson이 제안한 비정상 상태 (non steady state)의 실험 방법이 적합한 것으로 사료되며 염소 이온 침투 깊이는 Otsuki 등이 제안한 0.1N 질산은 용액 살포법을 이용하여 측정할 수 있다.
- (2) 재령이 경과함에 따라 확산 계수는 감소하며 그 감소율 역시 재령에 따라 감소하는 경향을 나타냈다. 실험 결과를 통해 확산 계수가 재령 또는 수화도와 임의의 관계를 갖는 것을 예측할 수 있었으나 이에 대한 분석은 충분한 실험 자료를 수집한 후에 수행되어야 할 것으로 사료된다.
- (3) 방청제를 사용하지 않은 콘크리트와 방청제를 사용한 콘크리트의 압축 강도와 확산 계수를 비교한 결과, 방청제를 사용한 콘크리트가 강도, 확산 계수 모두 다소 감소하는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 KISTEP에 인위 재해 방지 사업의 지원 하에 이루어졌으며, 이에 관계자 여러분에게 감사드립니다.

참고 문헌

- (1) Kropp, J. and Hilsdorf, H. K., (1995), Performance Criteria for Concrete Durability, *RILEM Report 12*, pp. 235~252.
- (2) Zhang, T. and Gjorv, O. E., (1994), "An Electrochemical Method for Accelerated Testing of Chloride Diffusivity in Concrete," *Cement Concrete Research*, Vol. 24, No. 8, pp. 1534~1548.
- (3) Tang, L. and Nilsson, L. O., (1992), "Rapid Determination of the Chloride Diffusivity in Concrete by Applying an Electrical Field," *ACI Materials Journal*, Vol. 89, No. 1, pp. 49~53
- (4) Otsuki, N., Nagataki, S., and Nakashita, K., (1992), "Evaluation of AgNO₃ Solution Spray Method for Measurement of Chloride Penetration into Harden Cementitious Matrix Materials," *ACI Materials Journal*, Vol. 89, No. 6, pp. 587~592.
- (5) 박승범 외, (1999), "해양 구조물의 철근 부식 예측 기법 개발에 관한 연구," *콘크리트 학회 논문집*, 제11권 6호 통권 54호 pp. 89~100.