전기화학적 촉진법에 의한 콘크리트의 염화물이온 확산계수 평가에 관한 실험적 연구

An Experimental Study on Evaluation of Coefficient of Chloride Diffusion by Electrochemical Accelerated Test in Concrete

조 봉 석* 김 갑 수* 김 재 환** 김 용 로** 권 영 진*** 김 무 한****
Cho, Bong Suk Kim, Gab Soo Kim, Jae Hwan Kim, Yong Ro Kwon, Young Jin Kim, Moo Han

ABSTRACT

In this study, to confirm the diffusion coefficient of chloride ion is affected by the concentration of NaCl solution, capacity of voltage, time of an electric current, the diffusion coefficient of chloride ion in concrete was investigated through an electrochemical accelerated test. and the results of these test were compared with the diffusion coefficient of chloride ion by test of sodium chloride solution digestion.

As the results of this study, the diffusion coefficient of chloride ion wasn't affected by the concentration of NaCl solution, capacity of voltage, time of an electric current within the range of this study and was similar to the diffusion coefficient of chloride ion by test of sodium chloride solution digestion.

1. 서 론

콘크리트 내부로 침투한 염화물이온에 의한 철근의 부식 즉, 염해는 그 발생 빈도나 손상 정도 면에서 매우 심각한 요인으로 거론되고 있으며 최근 해사의 사용, 동절기 제설재의 과다살포에 의한 철근콘크리트 구조물의 성능저하에 대한 관심이 고조되면서 염화물이온의 확산특성에 관련한 연구가 활발히 진행되고 있는 실정이다.[1),2)] 확산특성을 대표하는 염화물이온의 확산계수를 구하기 위해서는 실제 구조물이 처한 환경과 유사한 조건에서 실험이 이루어져야 하나, 수개월에서 수년에 이르기까지 장시간이 소요되므로 최근에는 단기간동안 통전시킨 시험체를 할렬하여 염화물이온이 침투깊이를 측정하여 확산계수를 구하는 전기화학적 촉진시험방법이 시도되고 있다. 그러나, 전기화학적 촉진시험의 경우 용액의 반응에 따른 온도의 상승 및 적정한 전압과 NaCl농도의 선정 등 여러 요인으로 인하여 염화물이온의 확산계수가 영향을 받는다는 지적이 보고된바 있다.[3)]

이에 본 연구에서는 적정한 실험조건의 선정·확립을 위하여 통전시간, 전압의 세기, NaCl의 농도 및 물시멘트비별 표면피복처리종류 등을 실험요인으로 하여 염화물이온의 확산계수에 미치는 영향을 검토·분석하였으며, 전기화학적 촉진법과 소정기간 동안의 염화나트륨수용액 침지실험을 통해 얻어진 염화물이온 확산계수를 비교하여 그 적용성을 검토함으로서 염화물이온의 확산에 의한 철근콘크리트

* 정회원, 충남대학교 대학원 건축공학과 석사과정
** 정회원, 충남대학교 대학원 건축공학과 박사과정
*** 정회원, 호서대학교 소방학과 교수·공학박사
**** 정회원, 충남대학교 건축공학과 교수·공학박사

구조물의 성능저하 평가방법의 체계적인 정립 및 내구성 설계와 정량적 수명예측을 위한 기초자료를 제시하고자 한다.

2. 실험계획 및 방법

2.1 실험계획

본 실험에서는 전기화학적 촉진시험법에 의한 염화물이온의 확산계수에 미치는 영향요인을 검토하기 위하여 물시멘트비별 표면피복처리 종류, NaCl 농도, 통전시간, 전압의 세기를 표 1에 나타낸 바와 같이 설정하였다.

또한, Tang & Nilson에 의해 제안된 전기화학적 촉진시험법으로부터 산출한 염화물이온의 확산계수와 소정기간 동안 염화나트륨수용액에 침지시킨 시험체의 전염화물량을 측정한 후, Browne, Crank 및 Laylor가 제시한 확산모델을 적용하여 산출한 염화물이온의 확산계수를 비교·검토하였다.[4)]

2.2 사용재료 및 배합

본 실험에 사용된 재료로서 시멘트는 국내 A사의 1종 보통포틀랜드시멘트, 혼화제는 국내산 나프탈렌계 고성능감수제를 사용하였으며, 골재의 경우 잔골재는 비중 2.56의 인천산 제염사, 굵은골재는 비중 2.65, 최대치수 20mm의 퇴촌산 부순자갈을 사용하였다.

표면피복처리재료로서는 국내에서 주로 사용되고 있는 유기계 도장재 1종류와 무기계 도장재 2종류를 선정하였으며, 유기계 도장재는 KS M 5310에 준하는 수성페인트 1급, 무기계 도장재는 국내에서 생산되는 아크릴 코폴리머 재유화형 분말수지 및 아크릴릭 실리콘계 재료를 사용하였다. 또한, 본 실험의 콘크리트 배합을 표 2에 나타내었다.

2.3 실험방법

2.3.1 전기화학적 촉진법

본 실험에 적용된 전기화학적 촉진시험방법은 그림 1에서 보는 바와 같이 확산셀(음극 : 1, 3, 5, 10% NaCl용액, 양극 : 0.3M NaOH용액)장치에 콘크리트시험체(ϕ10×5cm)를 고정한 상태에서 15, 30,

표 1 실험계획

W/C (%)	표면피복 처리종류	NaCl 농도(%)	통전 시간(h)	전압 (V)	시험방법	측정항목
60	· 무처리	1, 3, 5, 10	5	30	· 전기화학적 촉진시험 (Tang's method) · 염화나트륨 수용액 침지시험 (재령 56, 90일측정)	· 염화물이온의 확산계수 · 수용액의 온도측정 (수화열 측정센서) · 염화물이온 침투깊이 (0.1N 질산은 판정) · 전염화물량 (JCI-SC4)
		3	5, 10, 15	30		
		3	5	15, 30, 60		
50 60	· 무처리 · 유기계 도장재 A · 무기계 도장재 A · 무기계 도장재 B	3	5	30		

표 2 콘크리트 배합

W/C (%)	목표슬럼프 (cm)	잔골재율 (%)	단위중량(kg/m³)				재령 28일 압축강도(kgf/cm²)
			물	시멘트	잔골재	굵은골재	
50	18±1	43	185	370	695	936	302
60				308	778	1048	229

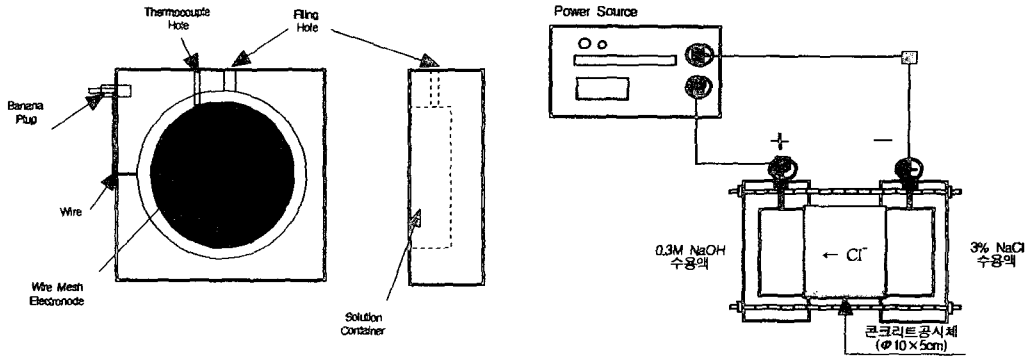

그림 1 전기화학적 촉진시험장치

60V의 전압을 5, 10 15시간동안 걸어 전기 영동현상을 발생시켜 음극에서 양극으로 이동한 염화물이온(Cl^-)의 침투깊이를 측정하였다. 측정방법으로서 0.1N $AgNO_3$용액을 분무하여 진회색으로 변색되는 부분을 염화물이온의 침투깊이로 하였으며, 식 (1)을 적용하여 염화물이온 확산계수를 산출하였다. 또한, 확산셀 내부 수용액에 온도 측정센서를 삽입하여 용액의 온도변화를 측정하였다.

2.3.2 염화나트륨수용액 침지시험법

정상상태에서 염화물이온량의 경시적 변화를 화학적으로 분석하여 염화물이온 확산계수를 산출하기 위하여 ϕ10×5cm 크기의 콘크리트시험체를 염화나트륨수용액(0.3% NaCl용액)에 침지하였다. 56일과 90일 동안 염화나트륨수용액 침지시험을 실시한 시험체의 표면으로부터 3mm간격으로 분말시료를 채취하여 JCI- SC4에 준하여 전염화물량을 측정한 후, Browne, Crank 및 Laylor가 제시한 식 (2)의 확산모델을 적용하여 염화물이온의 확산계수를 산출하였다.

$$D = \frac{RTL}{zFU} \cdot \frac{x_d - a\sqrt{x_d}}{t} \qquad \text{식 (1)}$$

여기서, $a = 2\sqrt{\frac{RTL}{zFU}} \cdot erf^{-1}(1 - \frac{2C_d}{C_0})$

D : 확산계수 m^2/s — L : 시편의 두께 (m)

z : 이온의 원자가(염소이온의 경우 z = 1) — X_d : 염소이온의 침투깊이 (m)

F : 페레데이 상수(96,481.04 J/Vmol) — t : 실험 지속시간 (S)

U : 양극과 음극 사이의 전압차(V) — erf : error function

R : 기체상수(8.314 J/Kmol) — C_d : 질산은에 의해 변색된 부분의 염화물이온 농도

T : 용액의 온도(K) — C_0 : 음극쪽 셀의 염화물이온 농도

$$C_{(x,t)} = C_i + (C_0 - C_i) \cdot erf(\frac{x}{2\sqrt{D_e t}}) \qquad \text{식 (2)}$$

초기조건 : 0, x> 0, t=0 경계조건 : C_0, x=0, t> 0

여기서,

C_0 : 콘크리트표면의 시간에 따른 염화물이온 농도 C_i : 콘크리트 내부의 초기염화물이온 농도

$C_{(x,t)}$: 시간 t, 거리 x에서의 염화물이온 농도

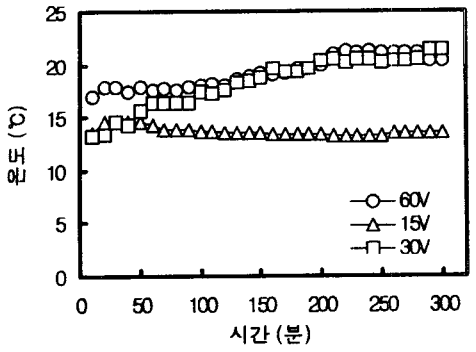

그림 2. 전압에 따른 온도변화 (재령 56일)

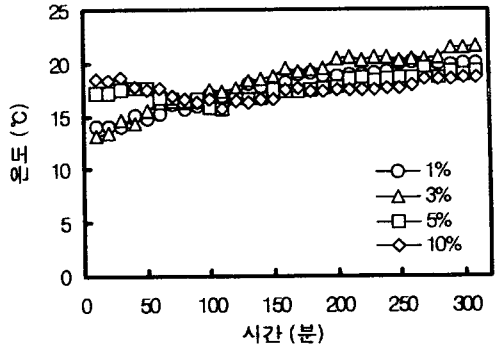

그림 3. Nacl 농도에 따른 온도변화 (재령 56일)

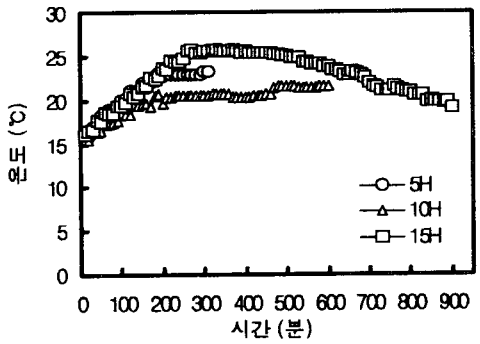

그림 4. 통전시간에 따른 온도변화 (재령 56일)

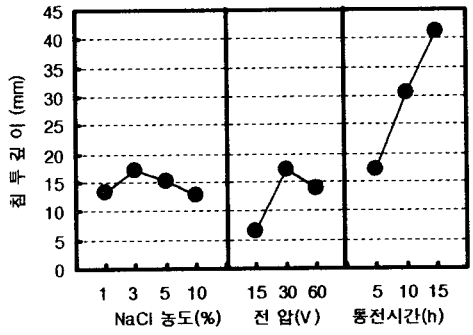

그림 5. NaCl 농도, 전압, 통전시간에 따른 염화물 이온의 침투깊이 (재령 56일)

3. 실험결과 분석 및 검토

3.1 온도변화 및 염화물이온의 침투깊이

재령 56일의 콘크리트시험체를 확산셀을 이용하여 전기화학적 촉진시험을 실시하였으며, 전압, NaCl 농도, 통전시간을 각각 다르게 한 상태에서 염화물이온 확산계수 측정 시, 온도 측정센서를 이용하여 수용액 내부의 온도를 측정한 결과를 그림 2~4에 나타내었다. 대체적으로 측정초기시의 온도는 약 13~18℃로 나타났으며, 초기온도와 측정 중 최고온도 차가 약 10℃ 정도로 나타났다.

그림 5는 NaCl의 농도, 전압, 통전시간에 따른 염화물이온의 침투깊이를 나타낸 것으로 NaCl 농도의 경우 3%에서 염화물이온이 침투깊이가 가장 높게 나타났고, 전압의 경우에는 30V에서 가장 높게 나타났으며, 전류의 통전시간이 증가할수록 염화물이온이 시험체 내부로 깊게 침투되는 것으로 나타났다.

3.2 전압, NaCl 농도 및 통전시간에 따른 전기화학적 촉진법에 의한 염화물이온 확산계수

그림 6은 NaCl 농도에 따른 전기화학적 촉진법에 의한 염화물이온의 확산계수를 나타낸 것으로 농도를 1, 3, 5, 10%로 변화시켜 염화물이온 확산계수를 측정하였으며, 그 결과 염화물이온의 확산계수는 NaCl 농도에 따른 차이를 거의 나타내지 않고 있어 농도 1~10%의 범위에서 NaCl 농도가 염화물이온의 확산계수에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

그림 7은 전압의 크기에 따른 전기화학적 촉진시험에 의한 염화물이온의 확산계수를 나타낸 것으로

전압의 크기를 15, 30, 60V로 변화시켜 염화물이온 확산계수를 측정한 결과 염화물이온의 확산계수는 60V에서 다소 작은 값을 나타내었다.

또한, 그림 8은 통전시간에 따른 전기화학적 촉진시험에 의한 염화물이온의 확산계수를 나타낸 것으로 통전시간을 5, 10, 15시간으로 설정하여 염화물이온 확산계수를 측정한 결과 통전시간 5~15시간의 범위에서 염화물이온의 확산계수에 미치는 영향이 거의 없는 것으로 나타났다.

NaCl의 농도, 전압의 크기, 통전시간에 따른 염화물이온의 확산계수 측정 시 염화나트륨 수용액의 내부 초기온도(Init-Temp.)와 최대온도(Max-Temp)는 최대 8.4℃까지 차이를 나타내고 있으나, 초기온도에서의 확산계수(Init-D)와 최대온도에서의 확산계수(Max-D)가 대체적으로 거의 동일하게 나타나 본 연구의 범위에서 염화나트륨 수용액의 온도는 염화물이온의 확산계수에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

3.3 물시멘트비별 표면피복처리종류에 따른 염화물이온의 확산계수

그림 9는 물시멘트비별 표면피복처리종류에 따른 염화물이온 확산계수를 나타낸 것으로, 표면피복처리에 따라서 염화물이온 확산계수는 무처리> 유기계A> 무기계B> 무기계A의 순으로 높게 나타나 표면피복처리에 의한 염화물이온의 침투억제성능을 발휘할 수 있을 것으로 판단된다. 또한, 물시멘트비에 따라서 염화물이온 확산계수는 W/C 60%> W/C 50%의 순으로 높게 나타나 물시멘트비가 낮을수록 염화물이온의 침투저항성이 높은 것으로 나타났다.

3.4 전기화학적 촉진시험과 염화나트륨수용액 침지시험에 의해 산출된 염화물이온 확산계수의 비교·검토

전기화학적 촉진시험과 침지시험에 의해 각각 산출된 염화물이온 확산계수의 관계를 나타낸 그림 10에서 보는 바와 같이 염화물이온의 확산계수가 매우 유사하게 나타나 전기화학적 촉진시험법의 활용이 가능할 것으로 판단된다.

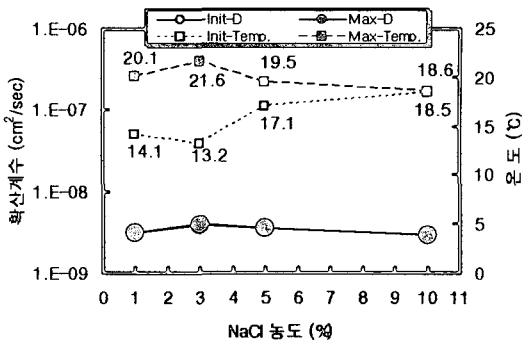

그림 6 NaCl 농도에 따른 염화물이온 확산계수

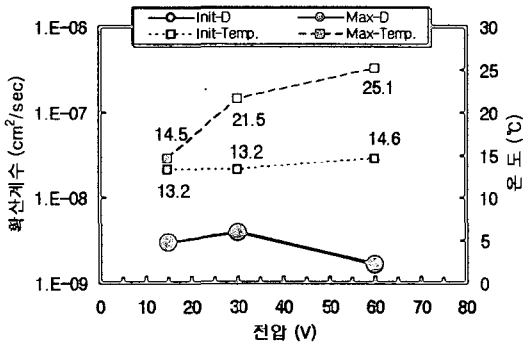

그림 7 전압에 따른 염화물이온 확산계수

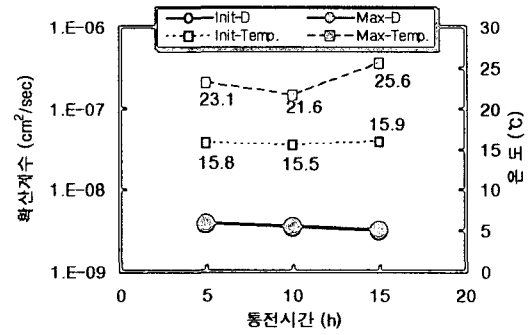

그림 8 통전시간에 따른 염화물이온 확산계수

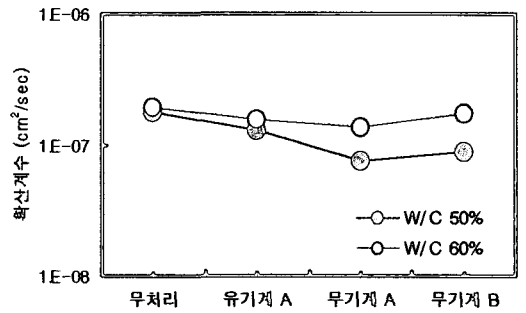

그림 9 표면피복처리에 따른 염화물이온 확산계수

4. 결 론

1) 전압, NaCl 농도, 통전시간을 각각 다르게 하여 염화물이온 확산계수 측정 시, 수용액 내부의 온도를 측정한 결과 측정초기의 온도는 약 13~18℃로 나타났으며, 초기온도와 측정 중 최고온도 차가 약 10℃ 정도로 나타났다.
2) NaCl 농도의 경우 3%, 전압 30V에서 염화물이온이 침투깊이가 가장 높게 나타났으며, 전류의 통전시간이 증가할수록 염화물이온이 시험체 내부로 깊게 침투·확산하는 것으로 나타났다.
3) NaCl 농도, 전압의 크기, 전류의 통전시간에 따른 전기화학적 촉진시험에 의한 염화물이온의 확산계수 측정 시, 전압 30V에서 염화물이온의 확산계수는 다소 높게 나타났으나, NaCl 농도 1~10%, 전압 15~60V, 통전시간 5~15시간의 범위 내에서 대체적으로 NaCl 농도, 전압의 크기, 전류의 통전시간은 염화물이온의 확산계수에 미치는 영향이 거의 없는 것으로 나타났으며, 염화나트륨 수용액의 내부 Init-T emp.와 Max-Temp는 최대 8.4℃까지 차이를 나타내고 있으나, Init-D와 Max-D가 대체적으로 거의 동일하게 나타나 본 연구의 범위에서 염화나트륨 수용액의 온도는 염화물이온의 확산계수에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

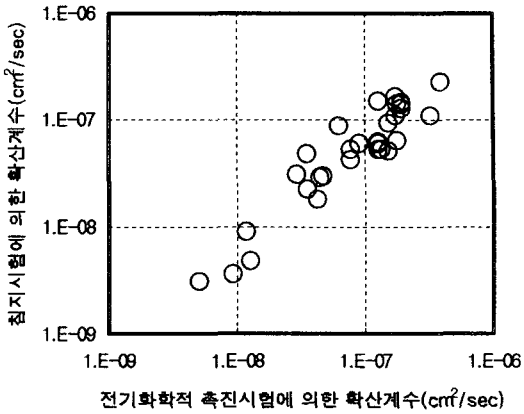

그림 10. 전기화학적 촉진시험에 의한 확산계수와 침지시험에 의한 확산계수의 상관관계

4) 물시멘트비별 표면피복처리종류에 따른 염화물이온의 확산계수는 물시멘트비가 낮을수록 표면피복성능이 우수할수록 염화물이온의 침투저항성이 높은 것으로 나타났다.
5) 전기화학적 촉진시험과 염화나트륨 수용액 침지시험에 의해 각각 산출된 염화물이온 확산계수의 관계를 분석·검토한 결과, 염화물이온의 확산계수가 매우 유사하게 나타나 전기화학적 촉진시험법의 활용이 가능할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 건설교통부의 건설기술연구개발사업(2001년도) 「염해 및 중성화의 피해를 입은 콘크리트구조물의 내구성 회복을 위한 보수공법 시스템 개발 및 실용화 방안」에 관한 일련의 연구의 결과로, 이에 관계자 여러분께 감사드립니다.

참고 문헌

1. 김무한 외, 염해를 입은 구조물의 내구성 향상을 위한 도포형 방청재의 이용기술 개발, 한국구조물진단학회, 가을 학술발표대회 논문집, 1997, pp.156~159.
2. 김무한 외, 마감재종류에 따른 염소이온 확산특성에 관한 실험적 연구, 한국콘크리트학회 가을 학술발표대회 논문집, 2002, pp.327~331.
3. 문한영 외, 콘크리트 중의 염화물 확산평가를 위한 전기화학적 촉진시험법, 한국콘크리트 학회 가을 학술발표대회 논문집, 2000, pp. 409~412.
4. 渡辺 豊ほか, コンクリートの急速鹽分浸透性試驗による鹽化物イオン擴散係數の算定, コンクリート工學年次論文集, 2002, pp.663~668.
5. Tang, L. and Nilsson, L.-O.,Rapid Determination of the Chlolide Diffusivity in Concrete by Applying an Elec trical Field, ACI Materials Journal, Jan.-Feb. 1992, pp.49~53.