

# 침적시험에 의한 콘크리트의 염소이온 확산계수 평가

## A Study on the Chloride Ion Diffusion Coefficient of Concrete by Submergence in Salt Water

김 동 석<sup>\*</sup> 양 승 규<sup>\*\*</sup> 정 연 식<sup>\*\*\*</sup> 유 재 상<sup>\*\*\*\*</sup> 이 증 열<sup>\*\*\*\*\*</sup> 本間 健一<sup>\*\*\*\*\*</sup>  
Kim, D. S. Yang S. G. Jung, Y. S. Ryu, J. S. Lee, J. R. Honma, K. I.

### ABSTRACT

A chloride is an important deteriorating factor which governs the durability of the reinforced-concrete structures under marine environments. Also, the main penetration mechanism of chloride ion into concrete is a diffusion phenomenon. In this study, It is evaluated the diffusion coefficient of chloride ion in non-steady state by Fick's second law. Submergence method in salt water carried out in this experiment. Two types of cement which is different in mineral composition were used. In addition, the effect of mineral admixtures of blast-furnace slag and meta-kaolin was studied.

In conclusion, the diffusion coefficient of chloride ion is much affected according to cement type and mineral admixtures, also, it is proved that meta-kaolin as well as blast-furnace slag is effective in preventing penetration of chloride ion.

### 1. 서론

해양환경하에 위치하는 철근콘크리트 구조물의 내구수명 예측은 철근위치에 있어서 염화물 이온의 농도에 의해 평가할 수 있다. 최근에는 콘크리트 내에서 염화물 이온의 이동을 매크로(macro)한 확산현상으로 간주하고, 임의의 시간에 있어서 철근위치에서의 염화물 이온의 농도를 추정하기 위하여 염화물 이온의 확산계수를 사용하고 있다.

콘크리트의 내부에서 염소이온의 확산을 일으키는 구동력은 크게 농도차와 전위차로 구분할 수 있다. 농도차가 지배적인 요인인 경우는 Fick의 확산법칙에 근거하여 확산계수를 추정하며, 시험방법에 따라서 확산셀 시험법에 의한 정상상태(Fick's 1<sup>st</sup> law)에서의 확산계수와 해수 침적시험법에 의한 비정상상태(Fick's 2<sup>nd</sup> law)에서의 확산계수로 구분된다. 또한 전위차가 지배적인 요인인 경우, Nernst-Planck식을 근거로 하여 염화물 이온의 확산계수를 평가할 수 있으며, 시험조건에 따라 여러 가지 촉진 시험방법들이 제안되어 있다.

본 연구에서는 염수 침적시험에 의해 Fick의 제2법칙을 이용한 비정상상태에서의 염소이온 확산계수를 평가하였다. 사용재료는 광물조성이 다른 2종류(Type I, Type IV)의 포트랜드 시멘트를 대상으로 하였으며, 또한 광물질 혼화제로써 고토슬래그 분말 및 메타카올린 치환사용에 따른 염화물 이온의 확산특성을 비교 평가하였다.

\* 정회원, 쌍용양회공업(주) 기술연구소 콘크리트연구실 선임연구원

\*\* 정회원, 쌍용양회공업(주) 기술연구소 콘크리트연구실 연구원

\*\*\* 정회원, 쌍용양회공업(주) 기술연구소 콘크리트연구실 선임연구원

\*\*\*\* 정회원, 쌍용양회공업(주) 기술연구소 콘크리트연구실장

\*\*\*\*\* 정회원, 쌍용양회공업(주) 기술연구소장

\*\*\*\*\* 태평양시멘트(주) 중앙연구소 제1연구부 시멘트기술그룹 연구원

## 2. 실험개요

### 2.1. 사용재료

#### 2.1.1 시멘트

본 실험에 사용된 시멘트는 광물조성이 크게 차이가 있는 보통포틀랜드시멘트(이하: Type I)와 저열포틀랜드시멘트(이하: TypeIV)를 사용하였으며, 자세한 화학성분 및 광물조성은 표1과 같다.

표1. 시멘트의 화학성분 및 물리특성

종 류	비 중	분말도 (g/cm <sup>2</sup> )	화학성분(%)							광물조성(%)			
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
Type I	3.15	3,320	20.2	5.9	3.1	63.2	2.6	0.9	2.1	53.5	17.6	10.3	9.5
TypeIV	3.20	3,600	25.7	3.2	3.2	62.5	2.1	0.6	2.1	27.3	53.1	3.1	9.7

#### 2.1.2 혼화재(제)

광물질 혼화재는 국내 S사 고로슬래그 분말(이하: SG)과 국내 A사 메타카올린(제품명: DFK10, 이하: MK)를 사용하였으며, 그 개략적인 화학조성은 표2와 같다. 또한 화학 혼화재는 리그닌 설폰산염을 주성분으로 하는 AE감수제 표준형(NMB社, Pozzoloth No.70) 및 공기연행제(NMB社, No.303A)를 사용하였으며, 일부 배합에 대해서는 목표 슬럼프 확보를 위하여 나프탈렌 술폰산계 고성능감수제(花王社, Mighty-150)를 사용하였다.

표2. 시멘트의 화학성분 및 물리특성

종 류	분말도 (g/cm <sup>2</sup> )	화학성분(%)						
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Ig.loss
SG	4,770	33.5	15.1	0.3	41.3	6.2	3.0	0.1
MK	*28.6	52.0	40.2	3.0	1.2	0.5	0.1	1.6

\*BET 비표면적(m<sup>2</sup>/g)

#### 2.1.3 골재

실험에 사용된 잔골재는 일본 静岡縣産 부순모래이며, 굵은골재의 경우 일본 茨城縣産 10mm 및 20mm 쇄석을 각각 6:4의 비율로 혼합 사용하였고, 그 자세한 물리특성은 표3과 같다.

표3. 골재의 물성

구 분	비 중	흡수율(%)	조립률	단위용적(kg/m <sup>3</sup> )	실적율(%)
잔골재	2.60	1.42	2.81	1,727	67.3
굵은골재	10mm	2.65	0.84	6.05	59.2
	20mm	2.65	0.50	7.00	59.6

## 2.2. 평가항목 및 방법

시험조건 및 평가항목은 표4에 나타낸 바와 같으며, 침적용액은 천연해수와 유사한 농도인 3% NaCl용액을 사용하였다. 염소이온 침투깊이의 측정은 침적 후 4주 및 8주 재령에서 시험체를 절단한 후 0.1N AgNO<sub>3</sub>용액을 분무하여 AgCl석출에 의해 흰색으로 변색된 부위를 염화물 이온의 침투깊이로 평가하였다.

또한 비정상상태에서의 염소이온 확산계수의 평가를 위하여 Diamond Cutter로 시험편을 표면으로부터 5mm 간격으로 절단하여 24시간 실내에서 건조시킨 후 진동 Mill을 사용하여 미분쇄하였다. 분쇄된 시료는

표4. 시험조건 및 평가항목

시험체조건	• 10×10×40cm (양측면을 제외한 4면 에폭시 코팅)
양생조건	• 28일간 표준양생 후 7일간 대기양생
폭로조건	• 완전침적조건 • 건습반복조건(3일간 침적, 4일간 건조)
평가항목	• 염화물이온 침투깊이 • 비정상상태에서의 염소이온 확산계수

분쇄된 시료는

JCI-SC4 [경화콘크리트중에 포함된 염분의 분석방법]에 준하여 전위차 적정법에 의해 전염분량을 분석하였다. 이때 분석된 전염분량 측정 데이터(염화물이온 Profile)를 이용하여 Fick의 제2법칙으로 알려져 있는 확산방정식의 해인 식1을 사용하여 비정상상태에서의 겉보기 염소이온 확산계수를 산정하였다.

$$C = C_0 \times \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) \right] \quad (\text{식1})$$

여기서,  $D$ : 겉보기 확산계수( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $C$ : 거리  $x$  및 시간  $t$ 에서의 염화물이온 농도( $\text{mol/L}$ ),

$C_0$ :  $x = 0$ 에서의 염화물이온 농도( $\text{mol/L}$ ),  $\operatorname{erf}()$ : Error 함수

### 2.3. 시험체 제작

콘크리트 시험체의 제작은 시멘트의 사용조건에 따른 염화물 이온의 침투 및 확산특성을 비교평가하기 위하여 압축강도를 일정조건( $\sigma_{28}=35\text{N}/\text{mm}^2$ )으로 하였으며, 각 시멘트 사용조건별 예비 배합시험을 통하여 물-시멘트비 및 단위수량을 선정하였다. 또한 목표 공기량은  $4.5 \pm 1.0\%$ , 슬럼프는  $12.0 \pm 2.5\text{cm}$ 를 표준으로 하였으며, 혼화재 MK 치환배합의 경우는 목표 슬럼프 확보를 위하여 고성능감수제를 사용하였다.

표5. 콘크리트 배합조건

시험체명	W/B (%)	s/a (%)	Slump (cm)	공기량 (%)	단위재료량( $\text{kg}/\text{m}^3$ )				AE 감수제 (%)	고성능 감수제 (%)
					W	B				
						C	SG	MK		
Type I	51.6	48.0	13.0	4.9	170	329	-	-	0.25	-
TypeIV	44.7	47.0	14.5	4.8	160	358	-	-	0.25	-
Type I +SG40	51.6	48.0	12.0	4.5	170	197.4	131.6	-	0.25	-
TypeIV+SG40	44.7	47.0	11.5	3.9	160	214.8	143.2	-	0.25	-
Type I +MK10	51.6	48.0	14.0	3.8	170	296.1	-	32.9	-	1.10
TypeIV+MK10	47.5	49.0	11.5	4.9	160	303.3	-	33.7	-	0.90

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 강도특성

그림1은 시멘트 사용조건별 콘크리트 압축강도 측정 결과이다. 예비배합시험 결과 물-시멘트비를 다소 높게 선정된 TypeIV+MK10을 제외하면 전반적으로 28일 강도 기준 목표강도  $35\text{N}/\text{mm}^2$ 을 상회하는 결과이다.

시멘트 종류에 따른 강도발현 특성은 일반적으로 알려져 있는 바와 같이 저열시멘트인 TypeIV의 경우 시멘트 구성광물의 고유특성에 의해 초기강도(7일)는 낮은 반면, 28일 이후의 장기강도는 크게 증진되는 결과이다. 또한 혼화재 치환에 따른 강도발현 특성은 SG의 경우 시멘트 종류에 관계없이 초기강도가 저하되는 결과이나 MK는 초기강도에 큰 영향이 없다는 것을 확인할 수 있다.

### 3.2. 염화물이온 침투깊이

그림2는 염수 침적시험에 의한 재령별 염화물 이온의 침투깊이를 측정한 결과이다. 일반적으로 폭로조건은 건습반복조건인 경우가 건습작용을 받기 때문에 완전 침적조건보다 가혹한 조건인 것으로 알려져 있다.

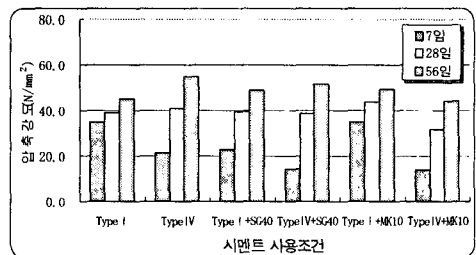


그림1. 압축강도 측정결과

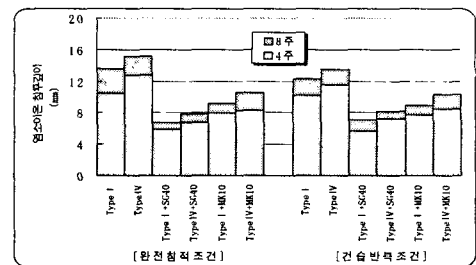


그림2. 염화물 이온의 침투깊이 측정결과

하지만 본 실험결과의 경우 폭로조건별 차이는 그다지 크지 않은 결과이며, 이러한 결과는 단기간의 시험결과에 기인한 것으로 판단된다. 시멘트 종류에 따른 염화물 이온의 침투속도는 TypeIV가 Type I보다 다소 빠른 경향이 있으며, 혼화제 종류에 따라서는 SG 치환조건이 가장 양호한 결과이나 이는 육안관찰 결과로써 단지 참고치로만 고려하는 것이 타당할 것으로 판단된다.

### 3.3. 표면깊이 염분량 분석

그림3은 침적후 8주재령에서 건습 반복시험체에 대한 표면깊이별 전염분량 분석결과이다. 시멘트 종류에 따른 표면부의 염분함량은 Type I 보다는 TypeIV가 다소 낮은 결과이다. 또한 혼화제 치환에 따라서는 표면부의 염분함량이 시멘트 단독보다 높은 결과이고, 내부로 들어갈수록 시멘트 단독보다 낮아지는 결과를 보인다. 따라서 시멘트 사용재료 조건에 따라 콘크리트에 있어서 염화물 이온의 침투 및 확산특성은 다소 달라진다는 것을 확인할 수 있다.

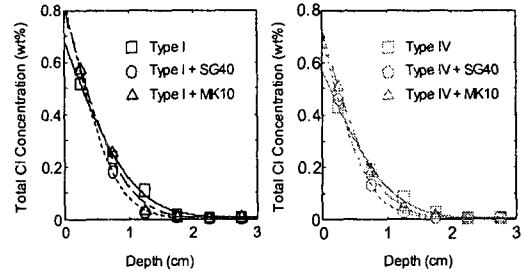


그림3. 표면깊이 전염분량 분석결과

### 3.4. 염소이온 확산계수

그림4는 그림3의 전염분량 분석결과와 식1을 이용하여 비정상상태에서의 겉보기 염소이온 확산계수를 산정한 결과이다. 시멘트 종류에 따른 확산계수는 시멘트 단독 및 혼화제 치환조건 모두 Type I 보다는 TypeIV가 다소 낮은 결과이다. 이는 TypeIV의 경우 시멘트 구성 광물비로 볼 때 Type I 보다는 염화물이온의 침투 및 확산특성에 불리한 조건으로 예측되나 동일 성능의 콘크리트를 기준으로 할 때 단위수량 및 물-시멘트비 저감효과에 의해 동등이상의 내염특성을 확보할 수 있다는 것을 알 수 있다. 또한 혼화제 종류에 따라서는 SG 치환조건이 가장 확산계수가 낮게 평가되나 MK의 경우 절대 치환량을 감안하면 SG 이상으로 염화물 이온의 침투제어에 효과가 클 것으로 판단된다. 또한 이러한 결과를 고려해 볼 때 염화물 이온의 침투 및 확산은 시멘트 자체의 고정화 능력과 혼화제 치환에 의한 세공구조의 변화에 크게 영향을 받는 것으로 추정할 수 있다.

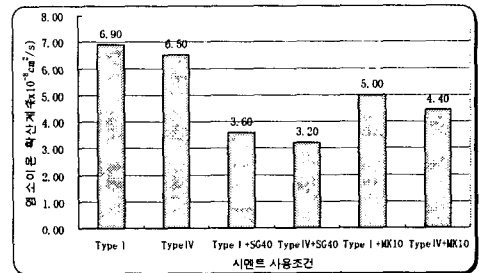


그림4. 겉보기 염소이온 확산계수 산정결과

## 4. 결론

본 연구에서는 염수 침적시험에 의해 시멘트의 광물조성이 다른 2종류의 시멘트와 혼화제 사용에 따른 염소이온 침투 및 확산특성을 비교 평가하였으며, 그 결과를 종합하면 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

- 1) 시멘트 자체의 광물조성이 다른 Type I 과 TypeIV는 시멘트 고유특성을 고려한 동일 성능의 콘크리트를 기준으로 할 때 염화물 이온의 확산계수는 유사한 결과이다.
- 2) 혼화제 종류에 따라서는 고로슬래그분말 사용조건이 가장 낮은 결과이며, 메타카올린의 경우도 치환량을 고려하면 염화물 이온의 침투저항성에 효과가 크다는 것을 알 수 있다.
- 3) 따라서 시멘트 종류는 염화물 이온의 침투 및 확산특성에 영향을 미치는 하나의 요인이 되지만 차염성 향상을 위해서는 적절한 광물질 혼화제의 치환 사용이 필수적이라 할 수 있다.

### 참고문헌

1. 日本土木學會, “鐵筋腐食・防食および補修に関する研究の現状と今後の動向(その2)”, 2002.
2. 山田一夫 外 3人, “鉍物組成の異なるセメントを用いたコンクリートの鹽素浸透に関する一考察”, 콘크리트工學年次論文集, Vol.24, No.1, 2002.