

# 콘크리트의 염화물 침투 특성 평가를 위한 변색법의 적용성

## Applicability of Colormetric Method for Estimation of Chloride Penetration in Concrete Structure

김 명 유\*      양 은 익\*\*      이 광 교\*      민석홍\*\*\*  
Kim, Myung yu      Yang, Eun Ik      Lee, Kwang Gyo      Min, Seok Hong

### ABSTRACT

Silver nitrate colored method that measure easily penetration depth of chloride ion has been used, recently. But, characteristics of silver nitrate colored method hasn't examined well. Therefore, we are aim to examine characteristics of colored method. According to experiment results, when the colored method was applied in concrete, it is reasonable that  $\text{AgNO}_3$  solution more than 0.05N concentration was sprayed. Chloride concentration difference in colored parts was about 20ppm when  $\text{AgNO}_3$  of two concentration(0.05N, 0.1N) in concrete was sprayed.

#### 1. 서론

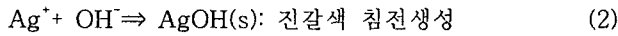
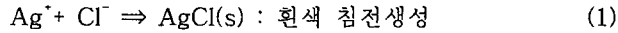
보통 콘크리트는 강알칼리성을 가지면서 철근 주위에 부동태피막(passive film)을 형성하여 철근을 부식으로부터 보호하는 역할을 한다. 하지만 구조물이 처한 환경에 의해 중성화와 염화물 이온의 침투를 통하여 철근이 부식하게 되고 이로 인해 피복탈락 및 내구성 저하의 요인이 된다. 이러한 염화물 침투를 지배하는 메카니즘은 주로 확산을 통하여 이루어지는 것으로 알려져 왔다. 한편, 염화물 침투 실험은 많은 침지실험이나 전기적 침투실험을 통하여 연구되어 왔다. 하지만 그 절차가 복잡하고 시험 시간이 많이 걸리는 단점이 있다. 이로 인해, 최근들어 염화물 이온의 침투깊이를 손쉽게 측정하는 질산염 변색법이 많이 사용되고 있다. 그러나, 질산염 변색법에 대한 타당성이 검토되지 않은 채 사용되어 지고 있다. 따라서 본 연구에서는 변색법에 대한 타당성과 그 적용성을 알아보고자 하였다.

#### 2. 질산염 변색 반응

##### 2.1 반응 메카니즘

질산염 변색법에 의한 염화물 이온의 침투 깊이 측정은 Ostuki<sup>1)</sup>에 의해 소개되었다. 질산염 변색법은  $\text{Ag}^+$ 이온과  $\text{Cl}^-$ 이온의 반응을 통하여 흰색 침전물을 형성하는 원리를 이용한 것이다. 이러한 변색법을 콘크리트에 적용하게 되면 두 가지 반응이 발생하게 되는데, 반응은 식(1)과 식(2)와 같다. 아래와 같은 반응이 발생하는 것은 콘크리트가 경화되는 과정에서 수산화칼슘이 발생하게 되고 분무된 은이온과 반응하기 때문이다.

\* 강릉대 토목공학과 석사과정  
\*\* 강릉대 토목공학과 교수  
\*\*\* 강릉대 금속재료공학과 교수



## 2.2 반응 속도

변색 반응에서  $\text{Ag}^+$  이온이 어느 정도의 속도로  $\text{Cl}^-$ 와  $\text{OH}^-$  반응하는지 이러한 상대적인 속도를 반응 속도라 한다. 식(3)은 변색 반응이 일어날 때의 반응 속도에 관한 식을 나타내며, 식에서  $k_1$ 과  $k_2$ 는 각 반응의 속도상수이다.  $k = k_1/k_2$ 는 반응속도 상수비를 나타낸다.

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k[A][B] \quad \Rightarrow k : \text{속도상수}$$

$$v_1 = \frac{d[\text{AgCl}]}{dt} = k_1[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$v_2 = \frac{d[\text{AgOH}]}{dt} = k_2[\text{Ag}^+][\text{OH}^-] \quad (3)$$

## 3. 실험

실험은 크게 두 가지로 분류되어 수행되었는데, 변색법 타당성 실험과 실제 콘크리트의 적용성 실험으로 나누어 실험하였다. 변색법 타당성 실험은 현재 많이 쓰이고 있는 0.1N 질산은 이외의 다른 농도를 사용함으로써 좀 더 낮은 값의 변색구간 염화물량을 나타내는 최적 질산은 농도를 제시하고자 하였다. 또한, 변색법 적용에 있어 변색 반응시 영향을 미치는 반응 속도상수를 구함으로써 염화물이온, 은이온, 수산화이온의 반응 메커니즘을 규명하고자 실험하였다. 실험 변수를 정리하면 Table 1과 같다.

Table 1 Test variables

Item	Content	Detail
Optimum $\text{AgNO}_3$ Concentration Determination Test	pH NaCl Concentration( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) $\text{AgNO}_3$ Concentration	12, 12.5, 13 0.03, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.6, 1.2 0.03N, 0.04N, 0.05N, 0.1N
Reaction Velocity Constant Determination Test	$\text{Ag}^+ : \text{Cl}^- : \text{OH}^-$	1:1:0.05, 1, 10, 50, 100
Concrete Applicability Estimation Test	Indoor Test Field Test	$\text{Cl}^-$ Concentration of Colored Zone pH Value of Colored Zone Chloride Penetration Depth

콘크리트 적용성 평가는 앞서 수행된 타당성 실험에서 결정된 최적 질산은 농도를 토대로 실제 실험실에서 제작하여 염화물을 침투시킨 시험체를 대상으로 변색법을 적용하고, 실제 콘크리트에서의 변색구간의 염화물양과 농도결정 실험에서의 변색구간 염화물양과의 결과를 비교하고자 하였다.

## 4. 실험 결과 및 분석

### 4.1 반응 속도 상수 실험 결과

반응 속도 상수는 식(4)를 통하여 구했다. 여기서,  
 $[\text{Cl}^-]_0$  : 초기  $\text{Cl}^-$  량(mol),  $[\text{OH}^-]_0$  : 초기  $\text{OH}^-$  량(mol),  $[\text{AgNO}_3]$  : 초기  $\text{AgNO}_3$  량(mol)  
 $[\text{AgCl}]$  : Ag와 반응한  $\text{Cl}^-$  량(mol) = 초기  $\text{Cl}^-$  량(mol) - 잔류  $\text{Cl}^-$  량(mol)을 말한다. 식(4)를 사용하여 회귀분석한 결과, 반응 속도비(K)값은 3240으로 나타났다.

$$\underbrace{\frac{[Cl^-]_0 - [AgCl]}{[Cl^-]_0}}_Y = \underbrace{\left( \frac{[OH^-]_0 - ([AgNO_3] - [AgCl])}{[OH^-]_0} \right)^K}_{X^K} \quad (4)$$

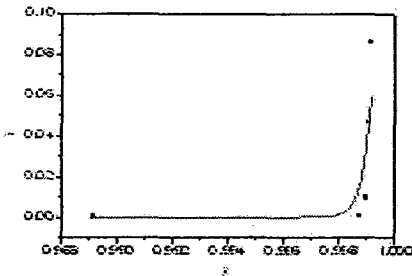


Fig. 1 Reaction velocity constant ratio

질산은 용액이 분무 되었을 때, 콘크리트 내부로 침투한 염화물 이온(Cl<sup>-</sup>)이 수산화이온(OH<sup>-</sup>)보다 은이온(Ag<sup>+</sup>)과 3240배 빠른 속도로 반응한다는 것을 의미한다. 다시 말해, 염화물 이온과의 뚜렷한 반응이 먼저 일어나 흰색의 변색 구간을 만들게 되는 것이다. 이러한 속도상수를 토대로 최적 질산은 농도 결정 실험에 적용하였다.

#### 4.2 최적 질산은 분무 농도 결정

본 연구에서는 콘크리트의 pH가 일반적으로 12~13의 강알칼리를 가진다는 사실에 초점을 맞추어 pH 12, 13에 대하여 최적 질산은 분무 농도를 결정하고자 하였다. pH에 따른 염화물량과 질산은 농도를 달리하여 실험과 결과가 Table 2와 3에 보인다. 결과를 살펴보면, 뚜렷한 변색이 관찰되는 농도는 질산은 농도가 높을수록 뚜렷한 변색이 관찰되었으며, 현재 많이 사용되는 0.1N의 질산은 농도 투여시 명확한 변색을 띠는 것을 알 수 있었다.

Table 2 Change of color with chloride concentration and silver nitrate concentratio (pH-12)

NaCl(kg/m <sup>3</sup> ) \ AgNO <sub>3</sub> (N)	0.03	0.05	0.10	0.20	0.30	0.60	1.20
0.01	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]
0.02	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]
0.03	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]
0.04	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]
0.05	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]
0.075	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]
0.10	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]

Table 3 Change of color with chloride concentration and silver nitrate concentratio (pH-13)

NaCl(kg/m <sup>3</sup> ) \ AgNO <sub>3</sub> (N)	0.03	0.05	0.10	0.20	0.30	0.60	1.20
0.01	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]
0.02	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]
0.03	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]
0.04	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]
0.05	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]
0.075	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]
0.10	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]	[Image]





하지만, 0.1N질산은 용액의 경우, 높은 염화물량에서 변색이 이루어짐으로 본 연구에서는 좀 더 낮은 염화물량에서 반응하는 낮은 농도의 질산은 용액을 0.1N농도의 질산은 용액과 함께 콘크리트 적용성실험에 적용하였다. 또한, 선행된 반응 속도상수비를 토대로 농도 결정 실험의 결과와의 비교를 통하여 Cl 음이온과 OH 음이온의 비가 1:3~5 정도에서 변색 구간이 형성되는 것으로 나타났다. 한편, 중성화와 함께 염해를 받는 구조물에 있어서 중성화를 고려한 변색법의 적용성 검토는 추후 재검토해야 할 사항이므로 이번 연구의 범위에서는 제외하였다.

#### 4.3 콘크리트 적용성

콘크리트 적용성 실험에서는 선행된 실험에서 결정된 0.1N과 비교하여 좀 더 낮은 농도의 염화물량과 반응하는 질산은 농도를 콘크리트에 적용한 결과가 Table 4와 같다. 실험한 결과 0.03N과 0.04N의

질산 용액 분무의 경우, 변색 구간이 뚜렷하지 않아 염화물 특성 파악에 있어 오차가 생길 가능성이 있다. 따라서, 변색법 적용시에는 적어도 0.05N 이상의 질산은 용액을 사용하는 것이 타당하다.

Table 4 application result of colored method in concrete

질산은 농도	0.03N	0.04N	0.05N	0.1N
변색 사진				

실제 침지하였던 시험체(pH-12,98, w/c=40%)로부터 채취한 시료의 변색구간 염화물량(A)을 측정된 결과와 최적 농도를 결정하고자 수행된 실험(pH-13)에서의 변색이 이루어진 구간의 염화물량(B)을 비교하여 보았다. 실험 결과는 A와 B의 차이가 거의 없는 것으로 나타났다. 변색법을 적용하여 침투 깊이를 측정된 결과는 Fig. 3에 보인다. 결과는 0.05N과 0.1N 두 농도로 분무하였을 경우의 데이터이며, 0.05N의 경우가 약간 높은 침투 깊이를 보인다.

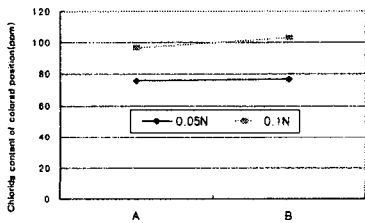


Fig. 2 Chloride content on colored zone

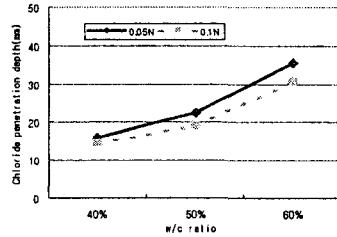


Fig. 3 Penetration depths

### 5. 결론

본 연구의 실험 결과를 정리하면 다음과 같다.

- (1) 질산은 용액의 분무시 반응은 두가지 반응으로서 은이온과 염화물 이온의 흰색반응과 은이온과 수산화이온의 갈색반응으로 나타났으며, 두 반응의 반응속도 상수비(K)는 3240으로 흰색반응, 즉 AgCl이 지배적인 것으로 나타났다.
- (2) 최적의 변색 농도 결정에 있어서는 0.1N 농도의 질산은 용액이 가장 뚜렷한 변색을 나타내었으며, 0.3kg/m<sup>3</sup>의 염화물량에서 pH-12, 13 모두 뚜렷한 변색 반응을 보이는 것으로 나타났다. 또한, 반응속도 상수비를 적용하여 변색구간에서의 Cl : OH비를 살펴본 결과 1:3~5정도인 것으로 파악되었다.
- (3) 콘크리트에 변색법을 적용했을 경우, 농도 결정 실험과 동일하게 0.1N농도를 분무했을 시 가장 뚜렷하였으며, 변색법 적용시 최소한 0.05N농도 이상의 질산은을 분무해야 할 것으로 판단된다.
- (4) 변색 구간의 염화물량은 0.05N과 0.1N 사이에 약 20ppm정도의 차이가 있는 것으로 밝혀졌으며, 추가적으로 변색법 적용시 중성화에 대한 검토가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단지원에 의한 목적기초연구(R01-2003-000-00158-0)의 일환으로 수행되었으며, 이에 관계자 여러분께 감사드립니다.

### 참고문헌

1. 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.589-592.