

전기 영동법에 기초한 콘크리트의 급속 염소이온 확산 특성 평가

오상균* · †박동천

*동의대학교 건축공학과 부교수, †한국해양대학교 해양공간건축학부 조교수

Rapid Chloride Penetration Test for Concrete Based on the Electrochemical Method

Sang-Gyun. Oh* · †Dong-Cheon. Park

* Division of Architecture Engineering, Dong-eui University, Pusan 614-714, Korea

†Division of Architecture and Ocean Space, National Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

요 약 : 콘크리트는 물시멘트비에 상응하는 공극을 가지게 되며, 공극을 통한 염소이온의 확산을 평가하기 위하여 해안가 폭로 및 해수 침지실험이 널리 사용된다. 이상의 실험은 경우에 따라서 다년간의 시간을 요하는 경우도 있어, 최근에는 전기 영동법에 기초한 급속 염소이온 확산시험을 실시하는 경우가 많으나, 그 값이 폭로 및 침지 시험에서 얻은 값과 상이한 경우가 많아 데이터의 실용성을 높이기 위하여 그 원인 규명이 절실한 실정이다. 본 연구에서는 평가 방법으로써 Nernst-Einstein의 식을 통한 염화물 이온 이동계수의 산정방법을 사용하였으며, NT BUILD 492법 및 해수 침지실험을 통한 확산 특성과 비교하여 값의 차이에 대하여 고찰하였다. 그 결과 실험인자의 변화가 염소이온 확산에 미치는 영향은 미비한 것으로 평가되어져 실험조건에서 발생하는 영향은 거의 없는 것으로 규명되었으며, NT BUILD 492법과도 거의 동일한 값이 구해졌다. 침지실험 결과와의 상이는 염소이온 확산에서 경계조건의 차이 및 염소이온의 시멘트 수화물과의 고정화에 의한 것으로 판단되어진다.

핵심용어 : 콘크리트, 염해, 전기영동법, 염소이온 확산계수, 촉진실험

Abstract : It is necessary to predict the penetration of chloride ions for designing RC construction in marine environments. However, it takes a long time to obtain chloride migration coefficients. Therefore, the rapid chloride penetration test (RCPT) is generally used to shorten the test time. But there is a difference between chloride migration coefficients determined by rapid chloride penetration tests and those based on exposure in marine environments. In this study, we evaluated the effect on the chloride ion migration coefficient caused by a change in voltage and NaCl concentration. We also compared the relationship between the chloride ion migration coefficient by RCPT and that by exposure in marine environments. As a result of the experiments, we found that there is only a small change in the experimental factors based on changes in voltage and NaCl concentration and since they are so small, we can conclude that they are in the range of experimental error and test results from chloride ion migration coefficients by RCPT and exposure were very different from each other. In the exposure experiments, when the water-cement ratio was increased, the smaller fine air gaps in concrete affected the chloride ion migration coefficient.

Key words : Concrete, Chloride attack, Electro-Chemical Method, Chloride ion diffusion coefficient, Acceleration test

1. 서 론

철근 콘크리트 구조물은 높은 알칼리성 피복 콘크리트가 철근을 보호하며 구조적으로 기능하므로 강 구조물에 비하여 상대적으로 높은 염해 내구성을 가지게 된다. 그러나 콘크리트는 물시멘트비에 상응하는 공극을 가지게 되며, 철근콘크리트 구조물의 염해 내구성 수명예측을 위해서는 수치해석의 입력 조건으로 공극을 통한 염소이온의 확산 평가가 필수적이다. 염소이온의 확산계수를 산출하기 위하여 기존에는 해안가 폭로 및 해수 침지실험을 주로 하였으나 이상의 실험은 경우 길게는 다년간의 시간을 요하는 경우도 있어, 최근에는 전기 영동법에 기초한 급속 염소이온 확산시험을 실시하는 경우가 많다(김홍삼, 2000). 그러나 그 값이 폭로 및 침지 시험에서 얻

은 값과 상이한 경우가 많아 데이터의 실용성을 높이기 위하여 그 원인 규명이 절실한 실정이다(渡辺 豊, 2002). 본 연구에서는 평가 방법으로써 Nernst-Einstein의 식을 통한 염화물 이온 이동계수의 산정방법을 사용하였으며, 이동계수에 영향을 주는 실험인자, 즉 염소이온 농도, 인가전압 크기, 전압 인가시간에 따른 변화를 평가하였다. 또 기존의 Tang & Nilsson의 개념(Tang L, 1992)을 기초로 한 유럽의 시험규준인 NT BUILD 492법 및 해수 침지실험을 통한 확산 특성과 비교하여 값의 차이에 대하여 고찰하였다.

2. 전기 영동법에 의한 급속 염소이온 확산 평가

콘크리트 중의 염소이온 확산계수 추정 방법은 Fick의 제 1

* 연회원, sgoh@deu.ac.kr 051)890-1609

† 교신저자 : 연회원, dcpark@hhu.ac.kr 051)410-4587

법칙으로부터 유도되는 정상상태 평가방법과 Fick의 제 2법칙에서 유도되는 비정상상태 확산계수 평가방법이 있다. 정상상태 평가방법은 소정의 두께를 갖는 콘크리트 시편의 확산셀을 구성하여 고농도에서 저농도로 이동하는 농도 증가율을 시간에 대하여 플로팅한 후 그 기울기를 이용하여 산출할 수 있다. 반면 비정상상태의 확산계수 평가방법은 고농도에서 시편에 침투한 염소이온의 확산깊이를 시간경과에 따라 측정하여 산출하는 방법이다 (Andrade C et al. 1995, Dhir RK et al., 1990, Whiting D, 1988). 그러나 이러한 평가방법은 대체로 상당시간이 소요되는 관계로, 최근에는 전위차를 이용한 방법이 많이 사용되고 있으나 그 방법이 또한 다양하고 메카니즘을 서로 달리하고 있어 결과값도 상이한 실정이다. 본 연구에서는 전기영동법에 기초한 시간경과에 따른 침투깊이를 측정하는 방법을 이용하여 아래의 이론 및 NT BUILD 492법을 적용하여 확산계수를 산출하였다.

전위구배의 존재 하에 염화물 이온의 이동을 Nernst - Einstein의 식에 따라 가정하면, 단위시간당 콘크리트 속의 단위 면적을 흐르는 염화물 이온(J)을 식(1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$J = Dc \frac{\partial c}{\partial x} + Dc \frac{zF}{RT} \frac{\partial \Phi}{\partial x} \quad (1)$$

여기서, Dc : Diffusion Coefficient, c : Concentration of chloride ion, R : Gas constant, T : Thermodynamic temperature, Φ : Potential, z : The number of moles of electrons, F : Faraday constant

식(1)에서 우변의 제 1항은 농도차에 확산항이 되며 제 2항은 전기 영동항이 된다. 전기영동법의 경우, 비교적 단시간에 측정이 완료 되므로 농도에 의한 확산은 전기 영동항에 비하여 상당히 작은 값을 가지므로 무시가능하다.

시간에 따른 공시체속의 염분함유량의 변화를 도출하기 위해 제2항을 식(2)와 같이 나타낼 수 있으며, 여기에서 전위구배가 선형적으로 변화한다고 가정함으로 식(2)의 우변 제 1항을 생략하여 식(3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - Dc \frac{zF}{RT} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + Dc \frac{zF}{RT} \frac{\partial \Phi}{\partial x} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} - Dc \frac{zF}{RT} \frac{\partial \Phi}{\partial x} \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad (3)$$

식(3)을 시간에 따른 침투깊이(k)에 대한 식으로 나타내면 식(4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$k = Dc \frac{zF}{RT} \frac{\partial \Phi}{\partial x} \quad (4)$$

따라서, 질산은 용액 분무에 의해 변색된 범위의 염화물 이온 농도가 일정하다고 가정하면, 시간에 따른 침투깊이가 얻어지며 나머지 상수를 대입함으로써 염화물 이온 확산계수(Dc)를 도출할 수 있다.

3. 실험개요

Fig. 1에 연구의 흐름도를 나타내었다. 콘크리트 시험체의 염소이온 확산 특성을 평가하기 위하여 전기영동법에 의한 급속 염소이온 확산 시험과 순수 이온 확산에 의한 침지시험을 병행하였다. 급속시험 결과, 즉 전위차에 의한 염소이온 침투 깊이는 Nernst-Einstein식과 NT Build 492법을 이용하여 확산계수를 산출하였으며, 침지 시험에 의한 이온확산은 깊이별 농도를 측정 후 회귀분석을 통하여 도출하였다. 두 결과를 이용하여 콘크리트 내 염소이온 확산특성을 고찰하였다.

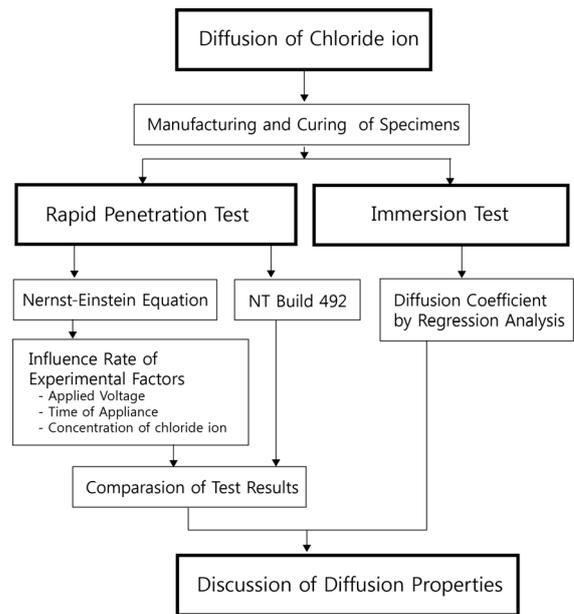


Fig. 1 Flow chart of study

3.1 사용재료 및 실험인자

Table 1에 실험에 사용한 재료의 물리적 특성을 나타내었

Table 1 Physical properties of materials

Materials	Physical property		Symbol
Cement	Density (g/cm ³)	3.15	C
	Specific surface (cm ² /g)	3310	
	Compressive strength (N/mm ²)	63	
	Heat of hydration (J/g)	375	
Fine aggregate	Dry density (g/cm ³)	2.64	S
	Surface dried density (g/cm ³)	2.67	
Coarse aggregate	Water absorption coefficient (%)	0.8	G
	Dry density (g/cm ³)	2.61	
	Surface dried density (g/cm ³)	2.62	
Admixture	Water absorption coefficient (%)	1.15	SP
	High performace AE water reducing agent		

으며, 급속 시험의 인자를 Table 2에 나타내었다. 잔골재는 해사와 쉐사를 1:1(중량비)로 혼합하여 사용하였다. 물시멘트비는 콘크리트 공극의 특성을 결정하는 주요 요인으로 40, 50, 60 (%)의 3종류로 하였으며, 인가 전압의 크기, 전압인가 시간, 염화나트륨 농도는 급속시험의 결과의 영향인자로 각각 3종류씩 실험하였다. Table 3은 콘크리트 배합으로 고성능AE감수제(폴리카르분산제)는 시공성을 감안하여 슬럼프 18cm가 되도록 조절하기 위하여 단위시멘트 량에 비례하여 첨가한 것이다.

Table 2 Experimental parameters

Test Parameters	Factors	Number of factors
W/C (%)	40, 50, 60	3
Applied voltage (V)	10, 20, 30	3
Time of voltage applied (h)	5, 15, 20	3
NaCl concentration (%)	1, 2, 3	3

Table 3 Concrete mixture

W/C (%)	S/A (%)	Unit Weight (kg/m ³)				SP (C×%)
		W	C	S	G	
40	42	175	438	746	1043	0.9
50			350	777	1085	0.6
60			292	797	1113	0.4

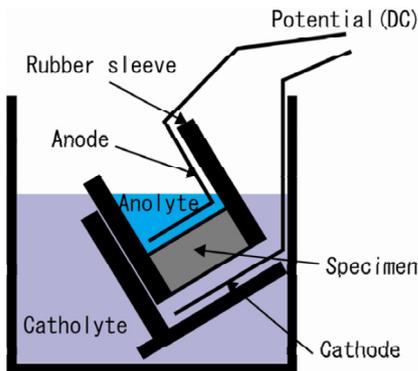


Fig. 2 NT Build 492 test conceptual diagram

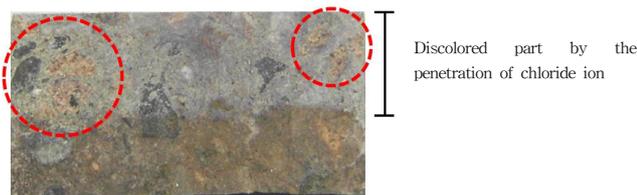


Fig. 3 Penetrated depth of chloride ion

3.2 급속 염소이온 확산시험

콘크리트 시험체는 KS F 2403에 따라 $\Phi 100 \times 200$ (mm)의 크기로 제작하여 20℃에서 13주 동안 수중 양생을 실시하였다. 양생이 끝난 시험체를 두께 50 ± 2 (mm)의 길이로 절단하여, 콘크리트 시험체 내부에 포화되어 있는 모세관수 및 층간수 등을 제거하기 위해 진공박스에서 3시간 진공 처리를 하였다. 그 후 수산화칼슘(Ca(OH)₂)용액에 20시간 침지 시키는 것으로 시료의 전처리 단계를 마쳤다.

Fig. 2에 NT Build 492 실험 개요도에 나타낸 바와 같이 콘크리트 시험체 통전을 위해 음극액으로 NaCl용액(250cc)을 사용하고 양극액으로는 0.3N NaOH(250cc)용액을 사용하여 실험을 실시하였다. 소정의 시간동안 전압인가 후, 시험체 할렬과 절산은 용액 분부를 통하여 염소이온 침투깊이를 평가하였다(Fig. 3). 절산은은 염소이온과 반응하여 AgCl물질이 은색으로 석출되는 원리를 이용한 것이다.

Fig. 4는 염소이온이 침투한 시험체의 단면을 나타낸 것으로 침투깊이의 불균일성은 깊이별 7곳을 측정된 평균으로 하였다.

$$D_{nssm} = \frac{0.0239(273 + T)L}{(U - 2)t} \times \left(x_d - 0.0238 \sqrt{\frac{(273 + T)Lx_d}{U - 2}} \right) \quad (5)$$

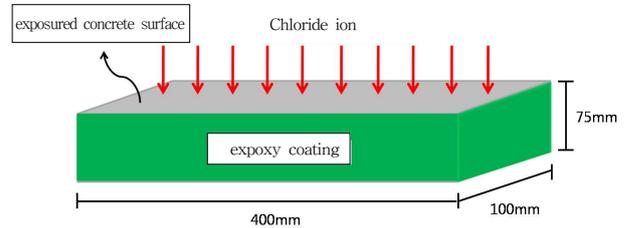


Fig. 4 Salt water immersion test

여기서, D_{nssm} : non-steady-state migration coefficient ($\times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$), U : absolute value of the applied voltage (V), T : average value of the initial and final temperature in the anolyte solution (°C), L : thickness of the specimen(mm), x_d : average value of the penetration depths(mm), t : test duration (hour)

3.3 염수 침지시험

침지용 시험체는 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 크기 100mm × 75mm × 400mm로 제작하여 시멘트 수화정도가 어느 정도 수렴하도록 13주간 20℃에서 수중 양생을 실시하였다. 염화물 이온이 한 방향으로만 일어나도록 나머지 면은 에폭시수지로 도포하였다. 110일간 20℃, 농도 3%의 염수 속에 침지시킨 후, 깊이별 시료를 채취하여 전위차 적정기(KEM사 AT-510)를 이용하여 염소이온 농도를 측정하였다.

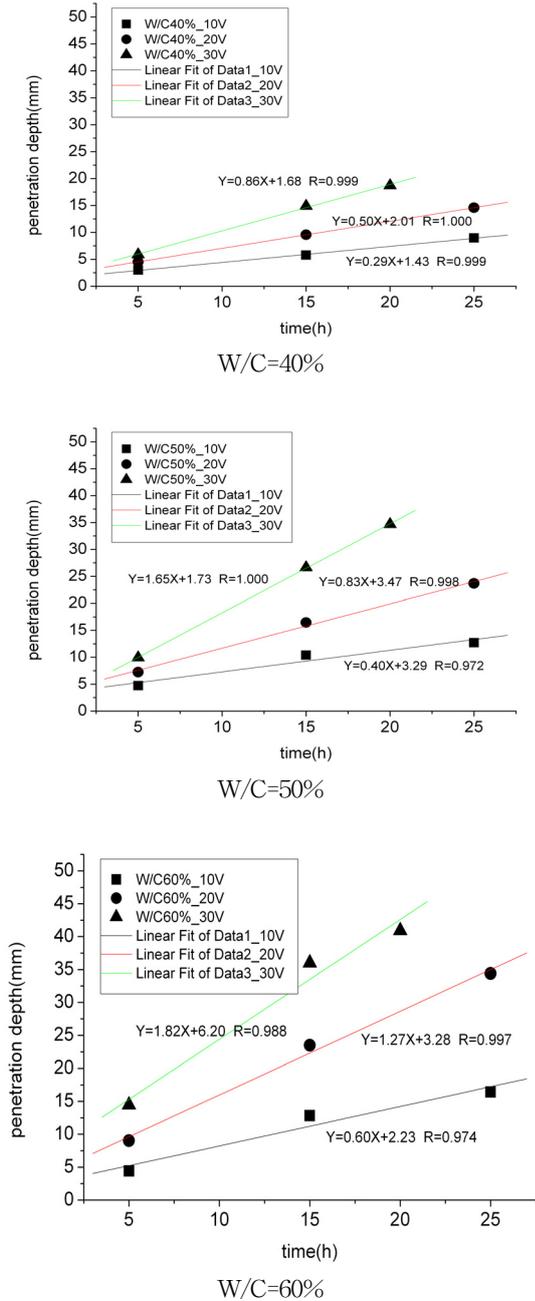


Fig. 5 Chloride penetration depth by the time of applied voltage

4. 결과 및 분석

4.1 전압인가 시간의 영향

식(4)에서 확산계수(D_c)를 평가할 경우, 통전에 의한 염소이온 침투 속도는 일정하다는 가정이 전제가 된다. 즉 질산은 분무에 의한 염소이온 침투깊이는 시간에 비례하지 않으면 안 된다. 측정결과 Fig. 5 전압 인가 시간과 염소이온 침투깊이의 관계에 나타난 바와 같이 13주 수중양생한 시험체의 통전시간과 염소이온 침투깊이는 상관관계 0.9이상의 선형관계가 인정되었지만 물시멘트비에 따라 다른 결과가 나타났다. 이론상으

로는 선형관계 추정 회귀직선이 원점을 통과해야 하지만 그렇지 않은 범위에서 더 높은 상관성이 밝혀져 이점에 대해서는 향후 연구의 여지를 남겼다. 본 연구에서는 식(4)를 이용하여 직선의 상관성을 이용한 확산계수 산정을 위해 Y절편을 무시하였다.

4.2 인가전압 크기의 영향

이론상으로는 인가전압의 크기에 따라 염소이온 침투 속도가 달라지게 되어 인가전압이 높을수록 단위길이당 전위차에 비례하여 일정시간에 대해 침투깊이도 깊어진다. 즉 측정시간의 단축을 꾀할 수 있다. 이러한 경우에도 비례관계를 가져 전압의 크기에 대한 영향이 없는 것이 바람직하다. 그러나 콘크리트 시험체가 저항체로 작용하여 경우에 따라서는 용액의 온도가 상승할 우려가 있고, 결과적으로 산출한 확산계수가 커질 수 있다. 적정 인가전압을 상정하기 위해 10~30(V)/50(mm)의 범위에서 실험하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그 결과 물시멘트비에 따라 약간의 차이가 있었지만 오차 범위내의 협소한 변화로 인정되어 인가전압 크기의 영향을 무시할 수 있는 것으로 평가되어 졌다. 또 기존연구에 의하면 0.72(V/mm)의 경우 상승온도가 8°C정도인 것을 볼 때 본 연구에서의 30(V)/50(mm) 이내의 범위에서는 큰 오차없이 전기 영동법에 의해 평가가 가능한 것으로 판단된다.

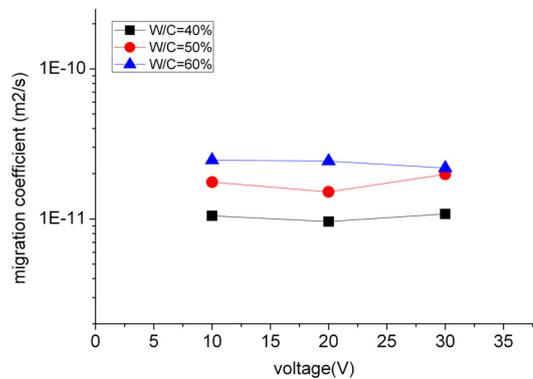


Fig. 6 The influence of applied voltage

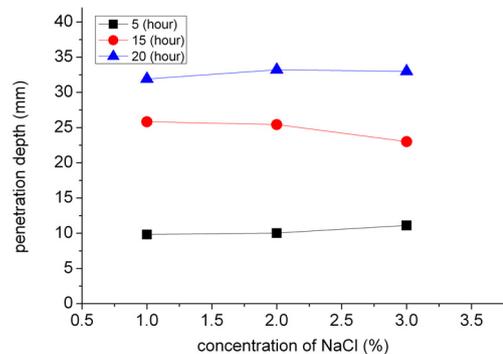


Fig. 7 The change of penetration depth by the concentration of chloride ion

물시멘트비 60%의 콘크리트 시편체를 대상으로 1~3%로 변화시킨 염소이온 농도차에 의한 침투깊이를 Fig. 7에, 확산계수의 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 침투깊이는 거의 일정하며, 확산계수에서도 결과적으로 거의 변화가 없는 것으로 평가되어져 급속 염소이온 확산시험에서 염소이온 농도차에 의한 변화는 거의 없는 것으로 판단되어 졌다.

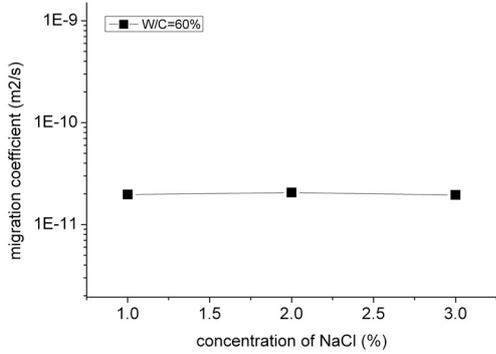


Fig. 8 The change of chloride ion diffusion coefficient by the concentration of chloride ion

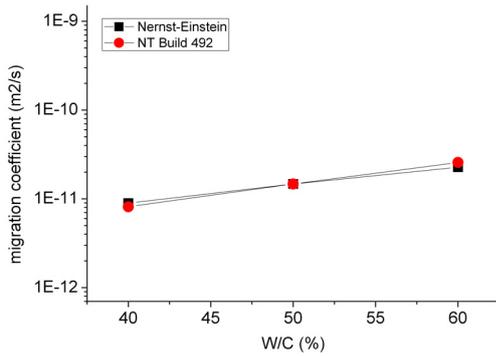


Fig. 9 The result comparison between Nernst-Einstein method and NT BUILD 492 method

4.4 평가방법에 따른 차이와 고찰

Fig. 9에 급속 염소이온 확산시험간의 결과를 비교하여 나타내었다. Nernst-Einstein법은 식(4)에, NT BUILD 492법은 식(5)에 시간경과에 따른 침투깊이를 넣어 산정하였다. 두 결과는 상당히 유사한 값을 나타내었으며, 평가방법에 의한 차이는 확인 할 수 없었다.

$$C = C_0 \times [1 - erf(\frac{x}{\sqrt{Dt}})] \tag{6}$$

여기서, C : Concentration of chloride ion at the depth x from the surface and the finish time t of test (kg/m^3), D : Diffusion coefficient (m^2/s), C_0 : Concentration at the surface $x = 0$, $erf()$: error function

식(6)은 침지시험에서 구한 깊이별 염소이온 농도를 통해 확산계수 및 표면염소이온 농도를 구하기 위한 식으로 Fig.

10과 같은 회귀분석을 통하여 상관성(R^2)이 0.99이상이 되는 범위에서 확산계수와 표면 염소이온 농도의 산출이 가능하였다. 그 결과 확산계수의 값은 $5.481e^{-12}(W/C=40) \sim 1.0625e^{-11}(W/C=60\%)$ 의 값을 나타내었다. 급속 염소이온 확산시험(Nernst-Einstein법)의 결과와 비교를 Fig. 11에 나타내었다. 전반적으로 급속 염소이온 확산시험(Nernst-Einstein법)에 의해 산정된 값은 침지시험에 의해 구한 확산계수 보다 높은 값을 나타내었다. 이에 대한 이유는 다음과 같은 사항을 고려해 볼 수 있다. 먼저 전기영동법의 경우 전위차에 의하여 이온이 확산하는 메카니즘이므로 확산과는 다른 표면의 이온 전달계수를 가진다고 생각된다. 즉 농도차에 준하는 침지 시험의 경우, 용액의 농도와 콘크리트 시편체의 표면의 농도는 시편체의 표면의 거칠기 및 물성, 그리고 용액의 유동에 의해 서로

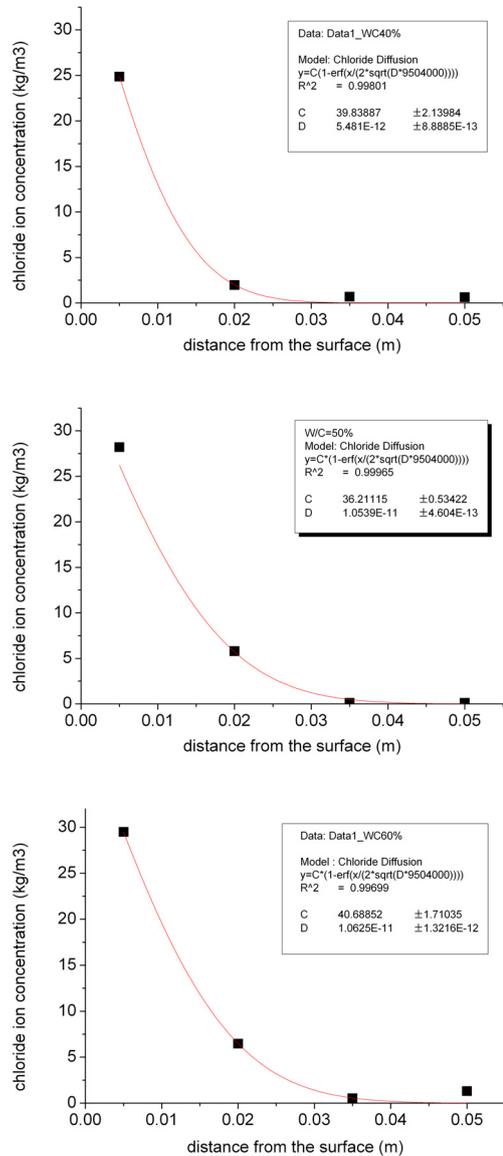


Fig. 10 Regression analysis for diffusion coefficient calculation using the data from salt water immersion test

다른 값을 가지게 되며, 이는 확산계수 산정에서 전기영동법과 다른 결과를 도출하는 원인이 될 수 있다. 또 장시간에 걸친 침지실험은 자유염화물 이온으로 콘크리트 공극을 들어와 상당부분이 시멘트 수화생성물에 고정화 되는 과정을 거치게 되는데, 이를 프리텔업이라 한다. 그러나 전기영동법의 경우에는 단시간에 측정된 결과로 고정화의 영향이 배제된다. 따라서 침지실험에서 구한 값이 전기영동법에 의한 결과보다 낮은 값을 가지게 된다고 생각된다. 하지만 현재 두 결과의 상이함이 인식되고 있는 가운데서도 편의상 많은 연구에서 철근 콘크리트 구조물의 수명산정에 전기영동법을 통해 구한 확산계수 값이 사용되고 있는 것은 구조물 수명을 안정측에서 평가할 수 있다는 이점을 있으나 그 오차에 대한 고찰은 향후 정확히 검토되어야 한다고 생각된다.

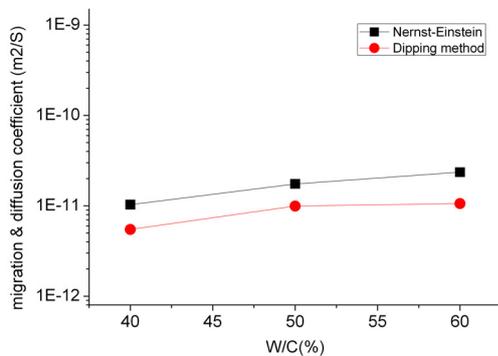


Fig. 11 The comparison between RCPT and immersion test

5. 결 론

전기 영동법에 기초한 급속 염소이온 확산 특성 평가를 목적으로 우선 전기영동법의 실험조건이 결과에 미치는 영향에 대하여 검토하였다. 또 전기영동법과 염수침지법에 의한 확산계수의 상이함에 대한 결과의 비교와 고찰을 하여 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 전기영동법의 실험조건, 즉 염소이온 농도, 인가전압의 크기, 인가 시간의 확산계수에 대한 영향은 무시할 수 있을 정도인 것이 확인 되었다.
- 2) 전기영동법에 의해 산출된 확산계수보다 염수침지법에 준하는 경우, 더 낮은 확산계수가 산출되었으며, 이는 시험체의 경계조건의 차이, 시험체 내부에서의 염소이온 고정화의 영향인 것으로 사료된다.

후 기

이 논문은 2008년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임.

(331-2008-1-D00662)

참 고 문 헌

- [1] 김홍삼(2000), “전기화학적 기법에 의한 콘크리트중의 염소이온 확산평가 및 철근부식 개시시기 예측”, 한양대학교 박사학위 논문,
- [2] 渡辺 豊(2002), “コンクリートの急速塩分浸透試験による塩化物イオン擴散計數算定”, 콘크리트工學年次論文集, Vol. 24, No. 1.
- [3] Andrade C, Sanjuan MA, Reuero A, Rio O(1995), “Calculation of Chloride Diffusivity in Concrete from Migration Experiment in Non-Steady State Conditions,” Cement and Concrete Research, 25, 1214.
- [4] Dhir RK, Jones MR, Ahmed HEH, Seneviratne AMG(1990), “Rapid Estimation of Chloride Diffusion Coefficient in Concrete,” Magazine of Concrete Research, 42, 177.
- [5] Tang L, Nilsson LO(1992), “Rapid Determination of the Chloride Diffusivity in Concrete by Applying an Electrical Field,” ACI Materials Journal, 89, 49.
- [6] Whiting D(1998), “Permeability of Selected Concrete,” ACI SP-108, 195.

원고접수일 : 2010년 7월 21일
 심사완료일 : 2010년 10월 29일
 원고채택일 : 2010년 12월 13일