

해수중 7년간 침지된 몰탈시험편의철근부식에 미치는 부식억제제의 효과

정진아* · 김기준**

The Effect of Corrosion Inhibitors Influencing on the Corrosion of Reinforced Steel in Mortar Specimens Immersed in Sea Water for Seven Years

Jeong, Jin-A* · Kim, Ki-Joon**

<목 차>

Abstracts

- | | |
|----------------|-------------------|
| 1. 서론 | 3-2. 분극저항 시험결과 |
| 2. 실험방법 및 실험장치 | 3-3. 교류임피던스 시험결과 |
| 2-1. 시험편 제작 | 3-4. 사이클릭 분극 시험결과 |
| 2-2. 실험장치 | 3-5. 철근의 육안검사 결과 |
| 2-3. 실험방법 | 4. 결론 |
| 3. 실험결과 | ※참고문헌 |
| 3-1. 자연전위 측정결과 | |

Abstract

Recently the shortage of good aggregate has encouraged the use of sea sand in construction fields, and the corrosion damage of the reinforced steel in concrete structures has been increased due to chlorides from sea sand and deicing salt. Therefore, a number of researchs are proceeding to prevent the corrosion of the reinforced steel in concrete, especially in marine environments. This study focused on the effect of corrosion inhibitors of reinforced concrete to evaluate protection

* 한국해양대학교 대학원

** 한국해양대학교 교수

characteristics for mortar specimens containing chlorides. Mortar specimens were immersed in natural sea water for seven years, and corrosion behaviors have been investigated by half-cell potential measurement and steel corrosion activity using linear polarization method, AC impedance method, and cyclic polarization test. A positive effect of a corrosion inhibitor has been obtained.

1. 서 론

콘크리트는 구조물형성의 기초재료로서 현대문명을 지탱하는 근간(根幹)이 되어 왔으며 인장에 약한 콘크리트를 철근으로 보강하여 인장력을 향상시키고, 부식되기 쉬운 철근을 강알칼리성인 콘크리트가 보호함으로써 서로의 결점을 보완한 우수한 건설재료이다. 그러나 염해(鹽害)나 탄산화(Carbonation)에 의해 철근의 부식이 시작되면 고강도의 철근콘크리트라도 조기에 파손될 수 있다.⁽¹⁾ 염해로 인한 철근부식의 심각성은 이미 사회적으로도 널리 알려져 있으며 염해를 방지하고자 하는 노력이 국내외적으로 수많은 연구기관에서 추진되고 있다. 현재 우리나라의 경우 양질의 골재 품귀현상으로 해사사용이 불가피한 실정이며 또한 해양구조물의 경우 건축시 해수(海水)가 혼입되기 때문에 이에대한 염해대책이 절실히 요구되고 있다.⁽²⁾ 그러므로 염분이 많은 해양골재를 건설용으로 직접 사용한 해양구조물의 방식을 목표로 콘크리트의 피복두께, 4종의 인히비터 첨가 등을 파라미터로 하여 총 92개의 시편을 제작하였으며 천연해수에 침지한 후 약 7년동안 자연전위를 측정하였고, 이후에 선형분극법, 교류임피던스법, 사이클릭 분극시험과 같은 전기화학적 시험법을 이용하여 콘크리트속에 매입된 철근의 부식특성을 조사하여 인히비터의 효과를 분석하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

2.1 시험편 제작

시멘트는 보통포틀랜드시멘트(1종)를, 골재는 해사(Sea Water)를 5배의 수도수(Fresh Water)로 염분을 제거한 세척사(River sand)와 건조된 해사(Sea sand)를 사용하였다. 배합수는 염분농도 3.5%의 천연해수 및 일반 수도수를 사용하였고 배합비는 시멘트 : 모래 : 물의 부피비로 1 : 2 : 0.45를 적용하였다. 철근은 직경 10mm, 길이 200mm의 원형철근을 아세톤으로 탈지한 후 한쪽 끝단에 통전용 리드선을 연결하였다. 시험편은 그림 1과 같이 양단을 폴리에틸렌튜브와 실리콘수지로 철근을 절연하여 일정면적(31.42cm²)만 노출시켰으며 철근을 피복두께(T) 10~60mm의 몰탈 중앙에 심은 실린더형 쿠폰으로 제작하였다.

그리고 염분에 대한 방식제의 효과를 연구하기 위해 아질산소다(NaNO_2), 크롬산(CrO_3), 아질산칼슘($\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$), 아질산소다와 안식향산소다($\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$)의 혼합제를 사용하였으며 배합구성은 표 1과 같다.

표1 몰탈시험편의 구성

Type	Cover thickness (scale : mm)						Composition
	10	20	30	40	50	60	
A	A1	A3	A5	A7	A9		Cement + Rebar + River Sand + Fresh Water No Inhibitor
	A2	A4	A6	A8			
B	B1	B3	B5	B7	B9		Cement + Rebar + Sea Sand + Sea Water No Inhibitor
	B2	B4	B6	B8			
C	C1	C3	C5	C7	C9		Cement + Rebar + Sea Sand + Sea Water Inhibitor (0.3% CrO_3)
	C2	C4	C6	C8			
D		D3	D5	D7	D9		Cement + Rebar + Sea Sand + Sea Water Inhibitor (3.5% CrO_3)
		D4	D6	D8			
E	E1	E3	E5	E7	E9		Cement + Rebar + Sea Sand + Sea Water Inhibitor (0.3% NaNO_2)
	E2	E4	E6	E8			
F		F3	F5	F7	F9		Cement + Rebar + Sea Sand + Sea Water Inhibitor (3.5% NaNO_2)
		F4	F6	F8			
G		G3	G5	G7	G9		Cement + Rebar + Sea Sand + Fresh Water Inhibitor (0.3% NaNO_2)
		G4	G6	G8			
H		H3	H5	H7	H9		Cement + Rebar + River Sand + Sea Water Inhibitor (0.3% NaNO_2)
		H4	H6	H8			
M	M1	M2	M31	M4	M5	M6	Cement + Rebar + Sea Sand + Sea Water Inhibitor (4.3% $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$)
			M32				
N	N1	N2	N31	N4	N5	N6	Cement + Rebar + Sea Sand + Sea Water Inhibitor (8.6% $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$)
			N32				
O	O1	O2	O31	O4	O5	O6	Cement + Rebar + Sea Sand + Sea Water Inhibitor (2.2% NaNO_2 + 2.4% $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$)
			O32				
P	P1	P2	P31	P4	P5	P6	Cement + Rebar + Sea Sand + Sea Water Inhibitor (4.3% NaNO_2 + 4.7% $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$)
			P32				

2.2 실험장치

해양환경에 노출되어 있는 철근콘크리트를 시뮬레이션하기 위해 시험편을 양생 7일후부터 부식억제제의 종류 및 함량별로 각각 다른 해수 수조에 넣고 공시체 상부 10mm만 남기고 천연해수로 채웠으며 일정기간마다 해수를 교환하였다. 그림 2는 수조안의 몰탈 시험편의 전경을 나타내고 있다. 자연전위 측정용 고저항 전위차계로 Fluke 87 RMS Multimeter를 사용하였고, 분극실험은 그림 3과 같이 Gamry Instruments Inc.의 CMS100 시스템을 이용하여 실시하였으며 교류 임피던스 측정을 위해서 Lock-in Amplifier Model SR810을 추가로 사용하였다. 그림 4는 시험편(WE), 탄소봉(CE) 그리고 염화은기준전극(RE)이 연결되어 있는 Three electrodes로 구성된 Polarization cell을 나타내고 있다. CE는 두 개의 탄소봉을 병렬로 시험편 양쪽에 설치하여 분극시험시 균일한 전류분포가 되도록 하였다.

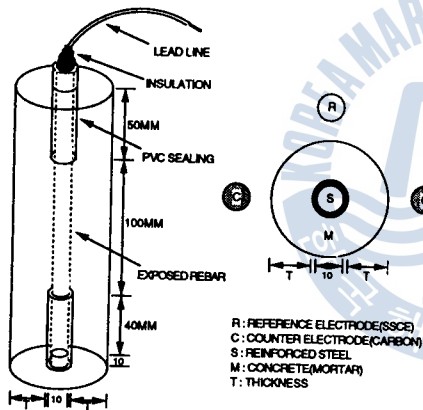


그림 1 실린더형 시험편의 개략도

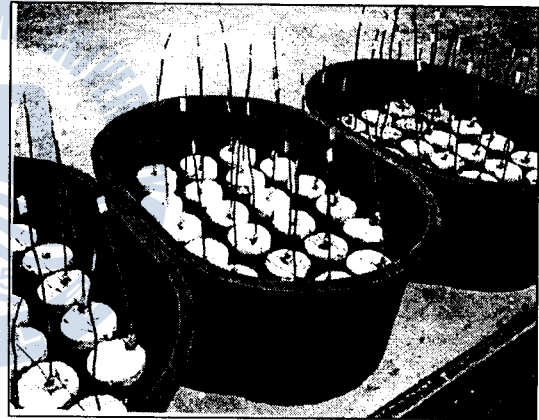


그림 2 해수에 침지된 몰탈시험편의 전경

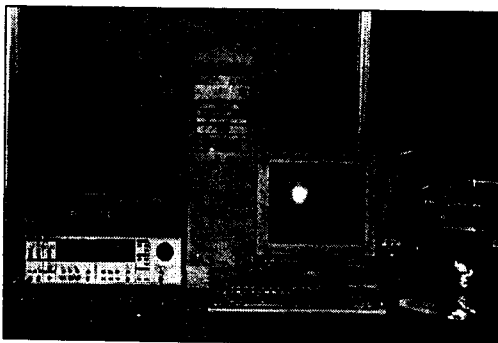


그림 3 전기화학적 부식실험장치

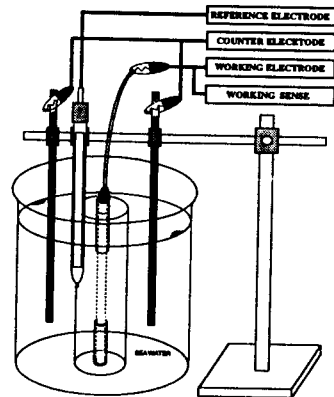


그림 4 Three electrodes로 구성된 Polarization cell

2.3 실험방법

2.3.1 자연전위 측정⁽³⁾

해수에 침지되어 있는 시편의 철근전위를 실온에서 포화카로멜 기준전극(SCE)을 이용하여 침지초기 전위가 안정될 때까지 1일간격으로 측정하였고 안정된 후부터는 1주일간격으로 측정하여 시간경과에 따른 철근의 부식거동을 ASTM C876에서 제시한 등전위도를 적용하여 부식가능성을 고찰하였다.

2.3.2 선형분극 시험⁽⁴⁾

선형분극 시험은 실온에서 동전위주사(Potentiodynamic scan)방법을 이용하였으며, 분극은 ASTM G59의 규정에 의거하여 매입된 철근의 부식전위 부근인 $\pm 30\text{mV vs E}_{ocp}$ 범위에서 $0.167\text{mV/sec.}(10\text{mV/min.})$ 의 주사속도(Scan rate)로 분극시켜 Polarization resistance, Tafel analysis를 이용하여 분극저항(R_p)과 부식전류밀도(I_{corr})를 구하였다.

2.3.3 교류임피던스 시험⁽⁵⁾

교류임피던스 시험은 시험편의 손상을 최소화 하도록 $64\text{kHz}\sim 0.2\text{Hz}$ 의 주파수 범위에 10mV 의 낮은 교류전압을 인가하여 각주파수에 대한 임피던스를 측정하여 Bode 선도와 Nyquist 선도로 도시하여 분석하였다.

2.3.4 사이클릭 분극시험⁽⁶⁾

사이클릭 분극시험은 분극저항법과 교류임피던스 시험과는 달리 높은 전위범위에 걸쳐 시험편에 손상을 주어 철근자체의 전기화학적 특성을 상실시키기 때문에 비교적 손상이 적은 분극저항시험과 교류임피던스 시험을 먼저 실시하고 충분히 시험편을 안정화시킨 후 사이클릭 분극시험을 실시하였다. 분극은 철근의 부식전위를 기준으로 $-50\text{mV}\sim 1,500\text{mV}$, 5mV/sec. 의 주사속도로 전위를 증가시키고 다시 $1,500\text{mV}\sim -500\text{mV}$, 2.5mV/sec. 의 주사속도로 전위를 감소시켜 전위변화에 대한 전류밀도를 측정하였다.

3. 실험결과

3.1 자연전위 측정결과

그림 5는 배합시 세척사(RS)와 수도수(FW)를 사용한 A계열 시편들의 자연전위거동을 피복두께별로 나타낸 것이다. 해수에 침지후 초기 수개월동안은 전위가 비화(卑化)되다가 약 5개월 후부터 피복두께 30mm이상의 시편에서 전위가 귀화(貴化)되는 것을 볼 수 있다. 이는 시편이 충분히 경화되지 않아 몰탈 내부의 세공액에 의해 철근에 부식이 진행되다가 양생중 시멘트의 수화반응으로 콘크리트의 알칼리도가 증가하면서 철근표면에 부동태피막이

형성되어 전위가 귀화되었다고 판단된다. 피복두께 30mm이하의 시편에서는 약 15개월 후 전위가 -500mV 이하로 급격히 감소되는 것은 해수중의 Cl^- 이온의 침투로 피막이 파괴되었기 때문이며, 피복두께 40, 50mm 시편의 전위가 -150mV 이상의 귀전위를 나타내는 것은 Cl^- 이온이 철근에까지 도달하지 못해 부동태피막이 유지되고 있는 것으로 판단된다.

그림 6은 배합시 해사(SS)와 해수(SW)를 사용한 B계열 시편들의 자연전위를 피복두께 별로 나타내고 있다. 해수침지후 초기 수개월동안 피복두께에 따른 혼란된 전위변화는 피복두께에 대한 비저항으로 인한 오차라고 판단되며 피복두께 30mm이하의 시편에서는 수개월이내에 -600mV 이하의 비전위로 하강하였고 피복두께 40mm이상의 시편은 $-200\sim -300\text{mV}$ 구간의 전위영역으로 귀화되다가 약 15개월($T=30\text{mm}$), 24개월($T=40, 50\text{mm}$)후부터 전체적으로 전위가 감소되기 시작하였다. B계열에서는 배합당시 다량의 Cl^- 이온이 혼입되어 있어 피복두께 30mm이상의 시편에서도 24개월까지는 콘크리트의 고알칼리도로 인해 전위가 귀화되고 있으나 이 역시 부식이 개시되지 않았다고는 볼 수 없으며 24개월 이후 전위가 큰 폭으로 감소한 것을 보면 외부환경에서 염분이 침투하지 않은 시편이라도 이미 혼입된 염분에 의해 부동태피막이 파괴되어 부식되고 있다는 것을 알 수 있다.

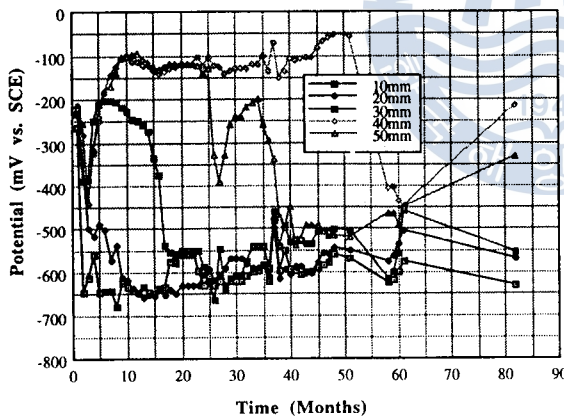


그림 5 A계열 시편의 전위거동

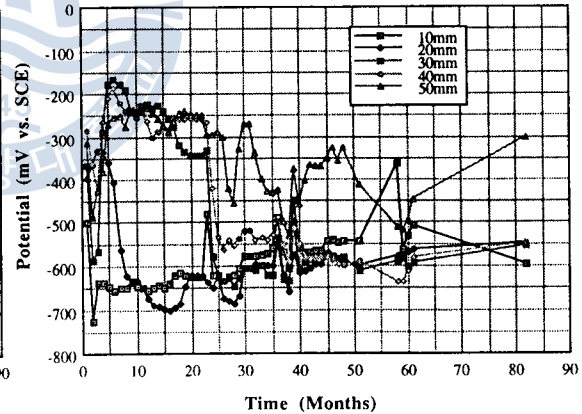


그림 6 B계열 시편의 전위거동

3.2 분극저항 시험결과

그림 7과 그림 8은 다양한 배합조건의 시편들에 대한 분극저항 시험을 통해 구해진 전류밀도(I_{corr})와 분극저항(R_p)을 피복두께별로 나타낸 것이다. 그림 7에서 각계열에 대한 분극저항값은 대체적으로 피복두께가 증가할수록 분극저항값이 증가하는 추세를 보이며 피복두께 40mm이상에서 현저하다. 그림 8에서 나타낸 부식속도 역시 피복두께가 두꺼울

수록 감소하는 것을 확인할 수 있으며 세척사와 수도수로 배합한 A계열 시편에서 두께별 전류밀도값이 상대적으로 적게 나타났다.

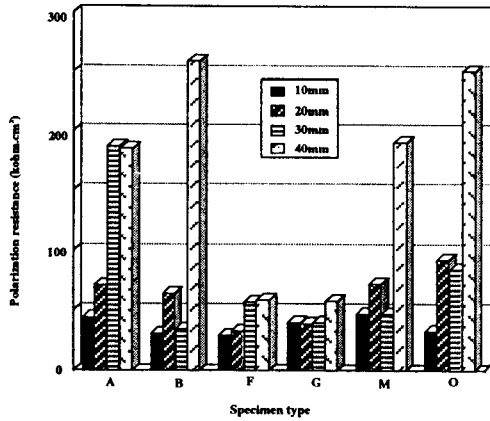


그림 7 피복두께별 분극저항 결과

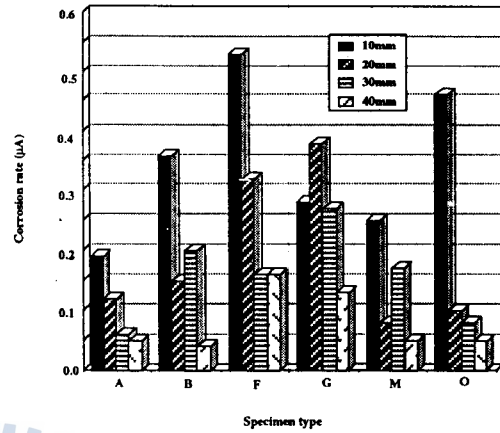


그림 8 피복두께별 전류밀도 결과

3.3 교류임피던스 시험결과

교류임피던스 시험을 통해 측정된 데이터는 그림 9 및 그림 10과 같은 Bode 선도와 Nyquist 선도로 도시하여 분석하였다. 그림 9는 세척사와 수도수로 배합한 A계열 시편의 임피던스 데이터를 피복두께별로 나타낸 Bode 선도이다. 10Hz의 저주파 영역에서 피복두께 30mm이하 시편의 임피던스 기울기가 완만해지는 것을 볼 수 있고 Capacitance 성분이 뚜렷하게 나타났으나 피복두께 40mm이상의 시편에서는 10^{-1} Hz보다 훨씬 작은 주파수까지 확장해야지만 분극저항이 측정가능하리라 판단된다.

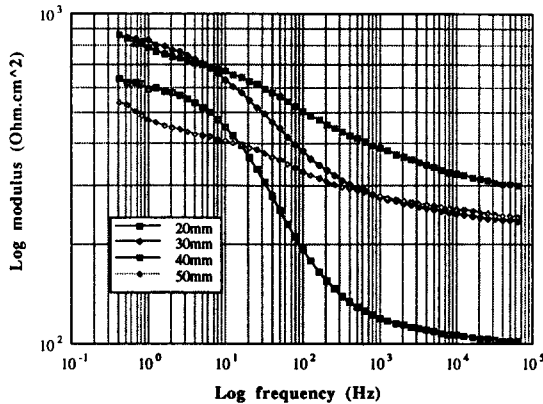


그림 9 A계열 시편의 임피던스에 대한 Bode선도

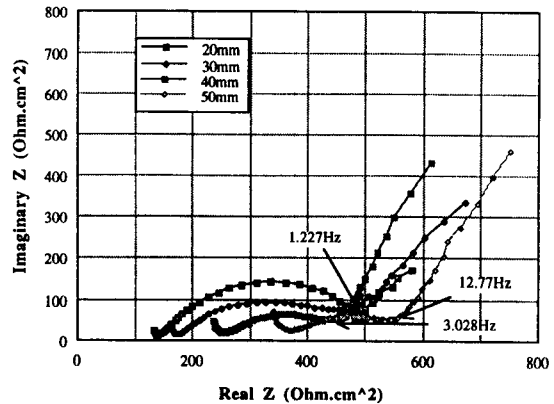


그림 10 M계열 시편의 임피던스에 대한 Nyquist선도

그림 10은 해사와 방식제로 4.3% 아질산칼슘이 혼입된 해수로 배합한 M계열 시편의 임피던스 데이터를 피복두께별로 나타낸 Nyquist 선도이다. 저주파영역에서 임피던스가 증가하는 Warburg 임피던스를 볼 수 있는데 이는 철근의 산화피막속에서 진행되는 확산지배에 의한 저항으로 판단되며, 피복두께가 증가할수록 비교적 높은 주파수에서 나타나고 Slope 역시 증가하는 경향을 확인하였다. 그림 9와 10의 고주파수 영역에서 나타난 피복두께별 임피던스차는 콘크리트의 비저항에 의한 것으로 판단된다.

3.4 사이클릭 분극시험결과

그림 11은 세척사와 수도수로 배합한 A계열 시편의 피복두께별 사이클릭 분극도를 나타내고 있다. 피복두께 30mm이하의 시편에서 부식전위가 -500mV로 측정되었고 부식속도 역시 피복두께 40mm이상의 시편에 비해 10배정도 빠르다. 역전위주사시 형성되는 재부동태전위가 부식전위 부근까지 떨어지고 있는 것은 현 자연전위에서 공식이나 틈부식과 같은 국부부식이 진행되고 있음을 의미하는 것이다. 반면에 피복두께 40mm이상의 시편은 -300mV이상의 높은 부식전위를 나타내고 있고 역전위주사시 전류밀도가 급격히 감소하고 재부동태전위 역시 부식전위보다 상당히 높게 나타나고 있는 것으로 보아 피복두께 40mm이상의 시편에서는 해수의 염분이 아직 철근에 침투되지 않아 부동태피막이 파괴되지 않은 것으로 판단된다

그림 12는 콘크리트의 배합 최적조건인 A계열 시편, 배합 최악조건인 B계열, 해사와 방식제로 4.3% 아질산소다와 4.7% 안식향산소다가 혼입된 해수로 배합한 P계열 시편중 피복두께 50mm를 선정하여 도시한 그림이다. B계열에서는 피복두께가 50mm임에도 불구하고 부식전위가 가장 낮고 재부동태전위 역시 부식전위부근에서 형성되었다.

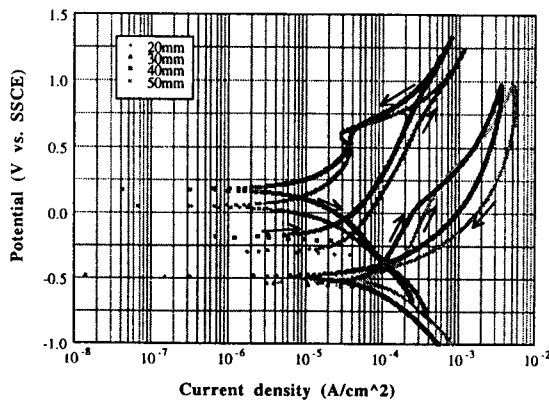


그림 11 A계열 시편의 사이클릭 분극도

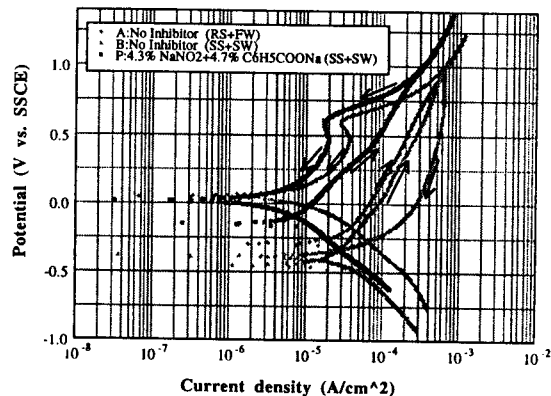


그림 12 A, B, P계열 시편의 사이클릭 분극도(피복두께 50mm)

3.5 철근의 육안검사 결과

해수침지후 7년이 지난 시편들에 대해 전기화학적 부식실험을 실시한 후 몰탈 공시체를 절개하고 철근을 빼내어 외관상 철근의 부식상태를 조사하였다. 철근 전면적에 대한 부식면적비를 측정하여 표 2와 같이 1~6등급으로 구분하였다. 그림 13은 등급별 철근의 부식상태를 보여주고 있다. 1, 2등급은 RS+FW로 배합한 A계열, SS+SW+3.5%크롬산으로 배합한 D계열, 그리고 SS+SW+0.3%아질산소다로 배합한 G계열, SS+SW+4.3%아질산소다 & 4.7%안식향산소다로 배합한 P계열에서 보통 피복두께 40mm이상인 시편이었다. 그러나 SS+SW로 배합한 B계열은 피복두께가 두꺼운 시편에서도 4등급이하였으며 배합조건과는 무관하게 피복두께 10, 20mm인 시편들은 대부분 가장 많이 부식된 6등급이었다. 이와같이 철근의 육안검사 결과는 전기화학적 부식실험결과와 상당히 일치한 것을 알 수 있다. 즉 피복두께 40mm이상인 시편은 해수에 7년간 침지되었다고 CI⁻이온으로 인한 부식이 거의 발생하지 않았고, 배합당시 이미 CI⁻이온이 혼입되었다고 인히비터를 첨가했을 때 부식이 억제되는 것을 확인하였다.

표.2 철근표면의 육안검사 결과

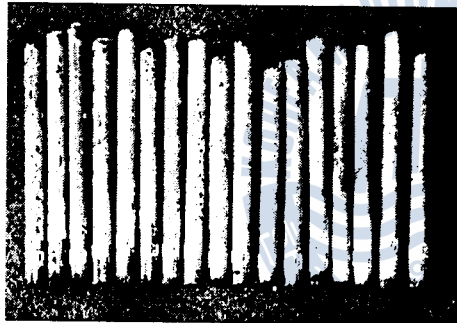
Class	Corroded area ratio(%)	Mortar specimens
1	< 5	A7, C9, D5, D6, D7, D8, D9, G7, G9, P4, P5, P6
2	5 ~ 10	A8, C6, D3, D4, F5, G8, M6, N5, N6, P31
3	10 ~ 20	A9, C5, C7, C8, E7, E8, E9, F7, F8, F9, G5, G6, G7, M5, N2, P32, O5, O6
4	20 ~ 30	A5, A6, B8, B9, C3, E4, E5, E6, F3, F4, F6, G3, G4, H4, O31, O32, O4
5	30 ~ 40	A2, A3, A4, B5, B6, B7, C2, C4, E1, E2, E3, H3, H5, H6, H7, H8, H9, M31, M32, M4, N31, N32, N4, O2, P1, P2
6	> 50	A1, B1, B2, B3, B4, C1, M1, M2, N1, O1



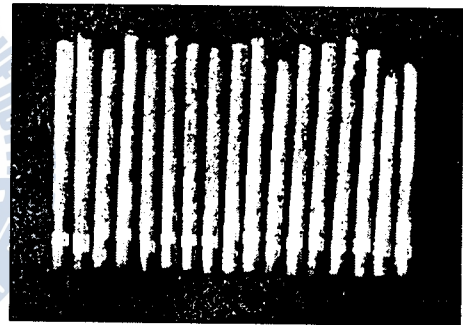
(A) Class 1 rebars (5%이하)



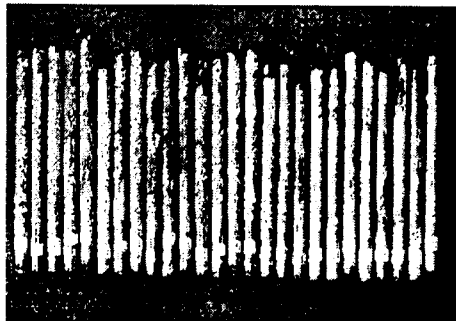
(B) Class 2 rebars (5~10%)



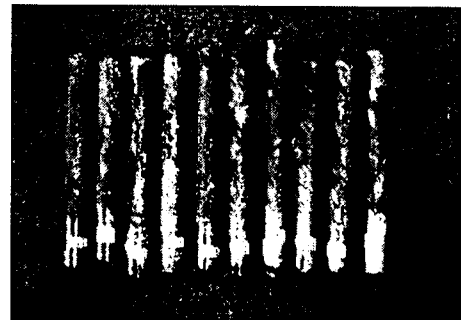
(C) Class 3 rebars (10~20%)



(D) Class 4 rebars (20~30%)



(E) Class 5 rebars (30~40%)



(F) Class 6 rebars (40~50%)

그림 13 등급별 철근의 표면사진

4. 결 론

본 연구는 골재로 해사를 사용한 해양구조물의 방식을 목표로 해사와 해수로 배합한 철근 몰탈에 4종의 인히비터를 첨가하여 그에 대한 부식방식특성을 철근의 자연전위측정, 분극저항측정, 교류임피던스시험 및 사이클릭 분극시험을 통해 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 콘크리트속에 매입된 철근은 초기 수개월간 콘크리트가 경화되면서 부식이 발생하나 일정기간 경과 후 시멘트의 수화반응에 의해 알칼리화되면서 부동태 피막을 형성하여 부식이 억제된다.
- 2) 자연전위 측정결과 피복두께가 증가할수록 부식전위가 귀화되었으며 특히, 세척사(RS)와 수도수(FW)로 배합한 피복두께 40mm이상의 A계열 시편은 -100mV/SCE정도로 해수침지후 7년까지 부동태피막이 파괴되지 않았으며, 배합재료의 영향분석결과 해사보다 해수가 철근부식에 더 큰 영향을 주었으며, 해사와 해수를 모두 사용한 시편의 부식이 가장 심하였다.
- 3) 분극저항 시험결과 대체적으로 피복두께가 증가할수록 분극저항이 증가하고 부식속도가 감소하는 일반적인 경향을 나타냈다. 인히비터를 첨가한 시편에서 분극저항이 개선되는 특성을 나타냈으나 콘크리트의 불균일성 및 비저항으로 인한 전압강하 등으로 큰 오차범위를 나타내었다.
- 4) 교류임피던스 시험결과 피복두께 30mm이상일때 저주파영역에서 분극저항 및 부동태 피막의 임피던스 특성이 나타나지 않았다. 그러므로 콘크리트와 같이 비저항이 높은 환경에서는 더욱 정확한 교류임피던스 데이터를 측정하기 위하여 주파수범위를 적어도 10^3 Hz이하까지 확장해야 한다고 판단된다.
- 5) 사이클릭 분극시험 결과 인히비터를 첨가했을 때 대체적으로 공식저항이 증가하는 것을 확인하였고 해사와 해수로 배합했음에도 불구하고 4.3% 아질산소다와 4.7% 안식향산소다를 혼합첨가한 P계열에서 A계열보다 부식전위, 공식저항성이 향상되는 양호한 내식성을 확보하였다.
- 6) 콘크리트 절개후 철근의 육안검사결과 전기화학적 부식실험결과와 거의 일치된 결과를 확인하였다. 즉 전기화학적 부식실험을 통해서 추정된 철근콘크리트의 부식가능성 및 부식측정결과에 상당한 신뢰성이 있다는 것을 증명할 수 있었다.

참고문헌

1. A. P. Crane, "Corrosion of Reinforcement in Construction", p. 14, 1983
2. 전대회, 문경만, 백태실, 강중호, "해수중에 침지된 콘크리트의 철근의 분극특성", 한국부식학회지, Vol. 21, No. 1, pp. 3~11, 1992
3. ASTM Standard C876-91, "Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete", Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03.02, pp. 432~437, 1994
4. ASTM Standard G59-91, "Standard Practice for Conduction Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements", Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03.02, pp. 230~233, 1994
5. D. D. Macdonald, M. C. H. McKubre, "Theoretical Assessment of AC Impedance Spectroscopy for Detecting Corrosion of Rebar in Reinforced Concrete", CORROSION/87 Symposium, pp. 30~41, 1987
6. D. C. Silverman, "Tutorial on Cyclic Potentiodynamic Polarization Technique", CORROSION 98, Paper No. 299, 1998

