

해양골재로 제작한 철근 콘크리트의 부식특성

남진각* · 김기준**

Corrosion Characteristics of Reinforcement Concrete made by Marine Aggregate

Nam, Jin-Gak* · Kim, Ki-Joon**

〈목 차〉

Abstracts

- | | |
|-----------------------|--------------------|
| 1. 서론 | 2-2-2. Cyclic 분극시험 |
| 2. 시험편제작 및 실험방법 | 2-2-3. 분극저항시험 및 분석 |
| 2-1. 시험편제작 | 3. 실험결과 및 고찰 |
| 2-1-1. 사용재료 | 3-1. 자연전위결과 |
| 2-1-2. 시험편의 조성 및 명칭 | 3-2. 사이클릭 분극시험 결과 |
| 2-1-3. 시험편의 형상 및 배합설계 | 3-3. 분극저항시험 및 분석결과 |
| 2-2. 실험방법 | 4. 결론 |
| 2-2-1. 자연전위 측정 | ※참고문헌 |

Abstract

In these days, most of marine structures are constructed by reinforcement concrete due to economic reason. Theoretically, it is widely recognized that rebar in sound concrete is safe against corrosion because of the high alkalinity of concrete. However, corrosion for reinforcement concrete made by marine aggregate and exposed to ocean environments has become serious social problem. Especially in Korea, with the rapid economic growth construction activities have been accelerated and needed more natural aggregate. Therefore, inevitably marine aggregate had to be used due to limitation of good quality aggregate. In this study, as a part of efforts to establish the fundamental

* 한국해양대학교 대학원

** 한국해양대학교 기관공학부 교수

counterplan on corrosion problems related to marine aggregate, concrete specimens with chloride containing material and inhibitor have been studied. And, in order to analyze corrosion characteristics several electrochemical techniques including half-cell potential survey, linear and cyclic polarization tests were carried out.

1. 서 론

해양구조물은 대부분 값싼 철근 콘크리트로 건설되는데 이론적으로 건전한 콘크리트 내의 철근은 콘크리트의 고 알칼리 특성(약 pH 12.5)에 의하여 부동태 피막을 형성하므로 부식에 안전하다고 알려져 있다. 그러나, 알칼리도가 낮아지거나 Cl^- 이온에 의해 철근 표면의 부동태 피막이 파괴되면 부식이 가속되며 콘크리트 내에 발생한 부식생성물에 의해 팽창압을 유발하여, 콘크리트 구조물의 조기 손상을 초래하여 시설물의 수명을 현저히 단축시킬 수 있다. 철근 콘크리트의 부식에 관한 연구는 외국에서 이미 오래전부터 활발히 진행되어 왔으며, 현재는 상당한 수준에 이르러 대부분의 건설공사에 방식설계를 적용하여 시설물을 장기간 사용할 수 있게 되었다. 그러나, 국내의 경우 환경의 취약성 및 양질의 골재부족으로 바다모래(해사) 사용이 증가하고 있어 철근부식문제가 심각히 대두되고 있다. 또한, 앞으로도 이러한 추세는 계속될 것이므로 이에 대한 대책마련이 절실한 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 해사를 사용한 철근 콘크리트의 방식대책 마련을 위한 기초연구의 일환으로 배합재료에 따른 철근의 부식특성 및 인히비터 첨가시의 방식효과 등을 자연전위 측정(half-cell potential survey), 선형 분극시험(linear polarization test) 및 사이클릭 분극시험(cyclic polarization test)을 통하여 철근의 부식발생여부, 부식속도 및 철근의 표면상태를 연구하였다.

2. 시험편제작 및 실험방법

2.1 시험편 제작

2.1.1 사용재료

시험편 제작시 잔골재는 건조된 해사를, 굵은 골재는 부순돌(쇄사)을 사용하였다. 쇄사는 세척없이 그대로 사용하였으며, 잔골재는 2종류로 수돗물로 충분히 세척한 세척사(L)와 건조된 해사 $1/2m^3$ 에 4ℓ의 해수를 인위적으로 공급한 해사(S)로 하였다. 그리고, 청수배합

시는 일반 수돗물(F)을, 해수(S) 배합시는 수돗물 50%, 천연해수 50%로 하였고, 해사를 사용한 철근 콘크리트의 방식특성을 연구할 목적으로 방청제(Ca(NO₂)₂ : I)를 사용하였다.

2.1.2 시험편의 조성 및 명칭

시험편은 크게 Slap형 시험편과 재령 7년된 기존 Cylinder형 시험편으로 구성하였으며, 슬랩형 시험편의 경우 조성은 잔골재로 세척사(L), 해사(S) 배합수로 청수(F), 해수(S) 시멘트로는 제 1종 보통포틀란트(C)를 사용하였고, 인히비터 첨가시 그 양에 따라 표준 I, 표준 2배를 2I, 표준 4배를 4I로 하여 Table 1과 같이 명칭하였다. 또한, 실린더형 시험편의 경우는 Table 2와 같이 구성하여 명칭하였다.

Table 1 Slap형 시험편의 조성 및 명칭

구 분	잔 골 재	배 합 수	시 멘 트	방청제 함량
LFC(#1, 2)	세 척 사(L)	청 수(F)	제 1종 보통(C)	
LSC(#1, 2)	"	해 수(S)	"	
SFC(#1, 2)	해 사(S)	청 수(F)	"	
SSC(#1, 2)	"	해 수(S)	"	
SFCI(#1, 2)	"	청 수(F)	"	표준(I)
SSCI(#1, 2)	"	해 수(S)	"	"
SFC2I(#1, 2)	"	청 수(F)	"	표준 2배(2I)
SSC2I(#1, 2)	"	해 수(S)	"	"
SFC4I(#1, 2)	"	청 수(F)	"	표준 4배(4I)
SSC4I(#1, 2)	"	해 수(S)	"	"

Table 2 Cylinder형 시험편의 조성 및 명칭

구 분	시 멘 트	잔 골 재	배 합 수	방청제 함량
CSS4.3	제 1종 보통(C)	해 사(S)	해 수(S)	4.3%(배합수중량)
CSS8.6	"	"	"	8.6%(")

2.1.3 시험편의 형상 및 배합설계

슬랩형 시험편은 직경 16mm, 길이 35cm의 철근을 피복두께 3, 4, 6, 8cm, 철근 사이의 수평간격을 5cm로 하여 Fig. 1과 같이 제작하였으며, 피복 3cm의 주 철근 중앙에 길이 5cm 분극시험용 시험편(면적 : 8.711cm²)을 주 철근에 1cm까지 근접시켜 별도로 설치하였다. 그리고, 배합설계시 물/시멘트 비를 0.45로 하였으며, 방청제(Ca(NO₂)₂) 첨가시 방청제 1ℓ 당 0.84kg의 수량을 감하였다. 실린더형 시험편은 Fig. 2와 같이 피복두께 T를 1, 2, 3, 4, 5, 6cm로 하여 제작된 재령 7년된 기존 시험편을 사용하였다. 철근 시험편은 직경 10mm 원형강봉을 사용하였고, 분극시험을 위하여 단면적을 31.4cm²(길이 10cm)노출시켰다. 그리고, 배합설계는 시멘트 : 모래 : 배합수의 비를 1 : 2 : 0.45로 하였다.

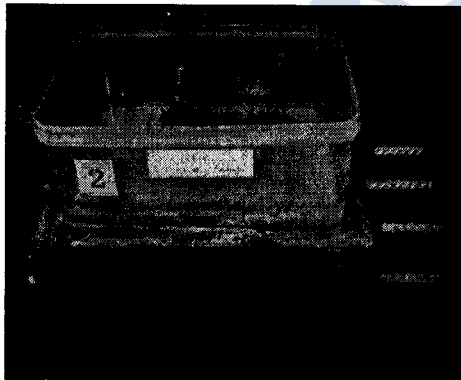


Fig.1 Slap type specimen

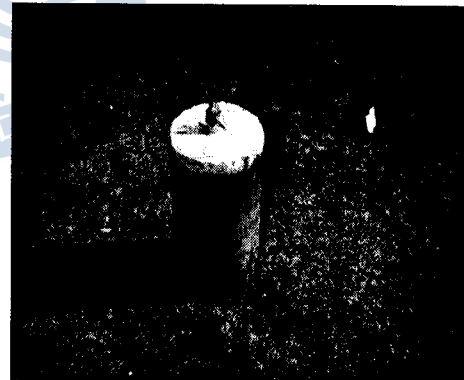


Fig.2 Cylinder type specimen

2.2 실험방법

2.2.1 자연전위 측정

재령 28일 이후 해수로 시험편을 침지시켰으며, 자연전위 측정시 초기에는 전위가 안정된 값을 가질때까지 1일 간격으로 측정하였고, 전위가 안정된 후부터는 1주 간격으로 측정하였다. 자연전위 측정시 기준전극으로는 해수용 염화은전극(Ag/AgCl)을, 전위차계는 Multi-meter(LG DM-334)를 사용하였다.

2.2.2 Cyclic 분극시험

사이클릭 분극시험은, 인히비터의 성능을 정성적으로 비교, 검토할 목적으로 수행하였으며, 시험시기는 3차 분극저항 및 EIS 시험 후 1회 실시하였다. 분극시험시 전위 주사속도는 #1 시험편에 대해서는 14mV/sec로 하였고, #2 시험편은 1.4mV/sec로 하였다. 그리고, 역전위 주사는 분극전위를 기준으로 2V(vs. OCP)까지 양분극 시킨 후 실시 하였으며, 시험 종결은 -0.2V(vs. OCP)로 하였다.

2.2.3 분극저항시험 및 분석

분극저항시험은 개로전위(vs. OCP)를 기준으로 -20~20mV 구간에 대하여 0.167mV/sec의 주사속도로 매 3개월마다 시행하였으며, 기타 세부사항은 ASTM 규정 G5에 따라 실시하였다. 그리고, 얻어진 실험 데이터를 분극저항법과 타펠법을 이용하여 부식전류(I_{corr}) 및 분극저항(R_p) 값을 구하여 비교, 분석하였다. 데이터 분석시 전위범위는 기본적으로 실험 범위와 같은 -20~20mV(vs. OCP)으로 하여 타펠방식을 적용하였고, 타펠기울기가 구해지지 않는 데이터에 대해서는 전위구간을 보다 줄인 후 β_a 와 β_c 를 120mV/decade로 설정한 후 분극저항법을 이용하여 분석하였다.

3 실험결과 및 고찰

3.1 자연전위결과(열역학적 부식경향 진단)

Fig. 3은 배합재가 다른 4종류의 슬랩형 시험편에 대한 피복 3cm 주 철근의 자연전위 측정결과로 배합수로 해수(S)를 사용한 SSC와 LSC 시험편이 낮은 전위분포를 보여 염화물이 많이 혼입될수록 열역학적으로 부식발생 가능성이 높은 것으로 확인되었다. 그리고 전위가 시간의 경과에 따라 상승하였는데, 이는 철근 표면에 산화피막이 점차 치밀하게 형성되어 부식전류의 누설이 감소하기 때문으로 판단된다.

Fig. 4는 인히비터의 함량을 달리한 SFC와 SSC 계열 슬랩시험편의 자연전위 측정결과를 보여주고 있다. Fig. 3에서와 같이 SFC 계열 시험편의 경우 인히비터 첨가에 따른 전위의 변화는 거의 없었으나, SSC 계열 시험편의 경우 인히비터 함량의 증가에 따라 전위가 상당히 큰 폭으로 높아져 Cl⁻이온이 많이 분포하는 환경에서 인히비터의 사용은 철근의 부식발생을 억제하는데 상당히 효과적이라는 것을 알았다.

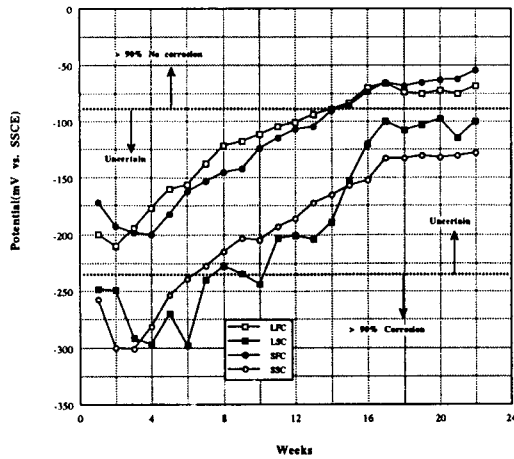


Fig.3 Potential variation of four specimens with time(cover thickness 30mm)

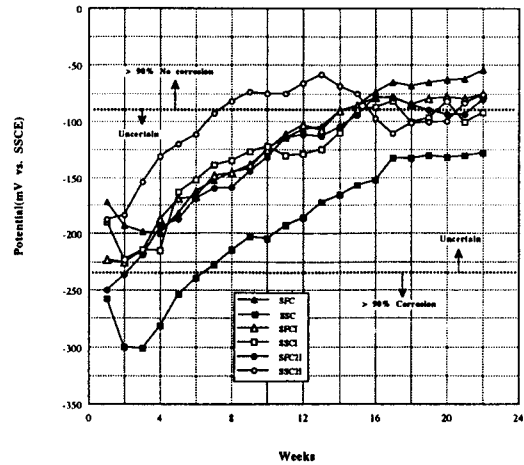


Fig.4 Potential variation of SFC and SSC series specimens with or without inhibitor

Fig. 5와 6은 피복두께에 따른 철근의 자연전위 측정결과를 보여주고 있는데, 전반적으로 피복 두께가 증가함에 따라 전위가 높아지는 특성을 보였다. 그리고, 세척사와 청수로 제작하여 비저항이 클것으로 예상되는 LFC 시험편이 귀한 전위 분포를 나타내었고, 해수와 해사로 제작한 SSC 시험편은 천한 전위분포를 나타내어 비저항이 클수록 귀한 전위값을 가지는 것을 확인 하였다. 이는 SSC와 LSC 시험편의 경우 콘크리트 내에 전기 전도성이 높은 Cl⁻가 콘크리트 내부에 골고루 분포하여 철근과 콘크리트 계면사이의 전기저항을 감소시킴으로서 부식전류의 흐름을 보다 용이하게 하였으며, 콘크리트의 비저항을 전체적으로 감소시켜 전위측정시 비저항의 영향이 LFC와 SFC 시험편에 비해 작았기 때문으로 사료된다.

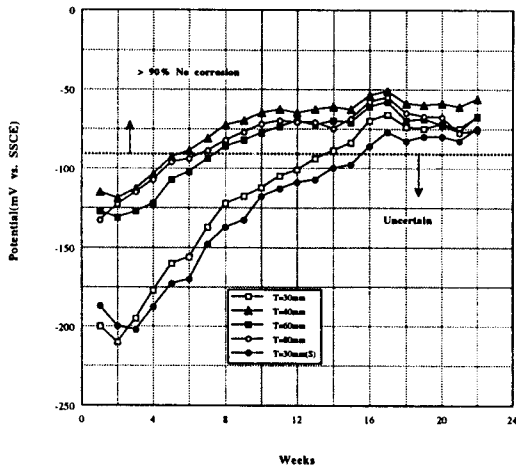


Fig.5 Potential variation of rebar at different cover thickness(LFC)

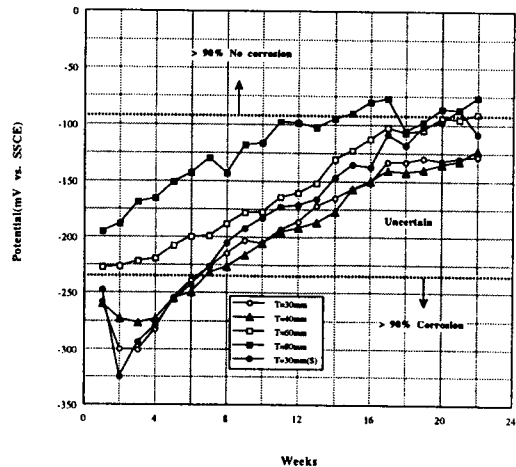


Fig.6 Potential variation of rebar at different cover thickness(SSC)

3.2 사이클릭 분극시험결과(인hib이터의 특성 및 철근 표면상태 조사)

Fig. 7은 인히비터 첨가 유무에 따른 SFC 및 SSC 계열 슬랩시험편의 사이클릭 분극특성을 보여주고 있는데, 아직까지 재령이 짧아 인히비터 첨가에 의한 내식성 향상의 흔적은 보이지 않았다. 다만, 인히비터를 첨가한 경우 양분극 및 음극환원전류밀도가 보다 작은 값을 가지는 것을 발견할 수 있었다. 또한, 그림에서와 같이 양분극의 형태가 부동태의 형상을 띄지않고 귀(貴)전위로 갈수록 전류밀도가 비례적으로 증가하는 것으로 보아 현재 철근은 균일부식을 일으키고 있으며, 서서히 부동태피막을 형성하고 있는 도중이라 판단된다. 왜냐하면, 양·음극전환전위가 존재하고 부식전위와 큰 차이를 나타내는 것은 현재 피막의 상태가 산화와 환원반응에 민감하다는 것이며, 산화피막이 부식전류의 증감에 영향을 거의 받지 않고 균일부식을 일으키는 경우 양분극과 역전위 분극시 전류밀도가 거의 일치하게 되기 때문이다. 그리고, Fig. 8은 Fig. 7의 부식전류밀도의 증가를 보다 선명히 보기 위하여 전류밀도 축을 log좌표에서 linear로 한 그래프로 양분극시 자연전위로부터 0.8V까지는 전류밀도의 증가와 경미하나 그 이상에서는 급격한 증가를 보이며, 역전위 주사시 재부동태도 0.8V 근방에서 형성되어 현재의 피막은 대략 0.8V까지는 안정하다고 생각된다.

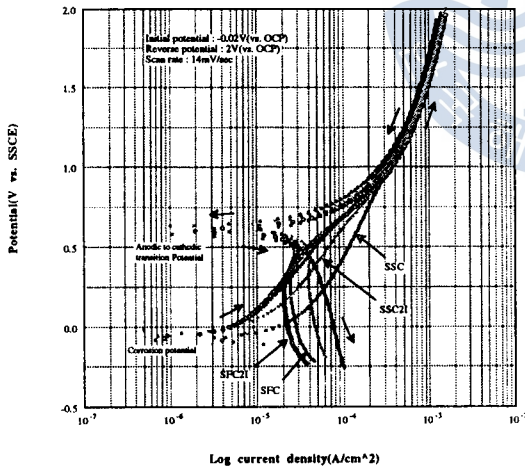


Fig.7 Cyclic polarization curves for SFC and SSC specimens with or without inhibitor

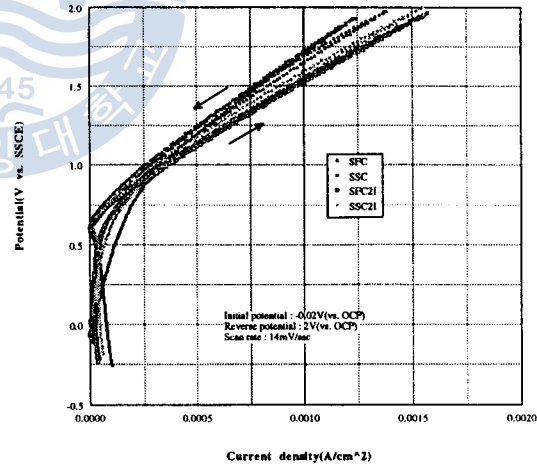


Fig.8 Linear plots for Fig.7

Fig. 9와 10은 배합재료를 해사와 해수로 하고 인히비터를 4.3, 8.6% 첨가한 재령 7년된 실린더형 시험편의 사이클릭 분극시험결과를 피복두께 1, 2, 3, 5cm별로 비교하여 보여주고 있다. Fig. 9는 인히비터를 4.3% 첨가한 경우의 시험결과로 피복 2cm까지는 공식전위 이후 부식전류밀도와 역전위시 (-)히스테리시스 현상이 크고, 재부동태 전위가 분극전위 근방에 위치하여 취약한 내식성을 보였으나, 3cm 이상에서는 아직까지 다소 양호한 특성을 보였다. 그리고, 8.6% 첨가시는 Fig. 10에서와 같이 2cm 이상에서도 양호한 내식성을 보여 피복두께가 크고, 인히비터의 함량이 많을수록 우수한 내식성을 보임을 확인하였다.

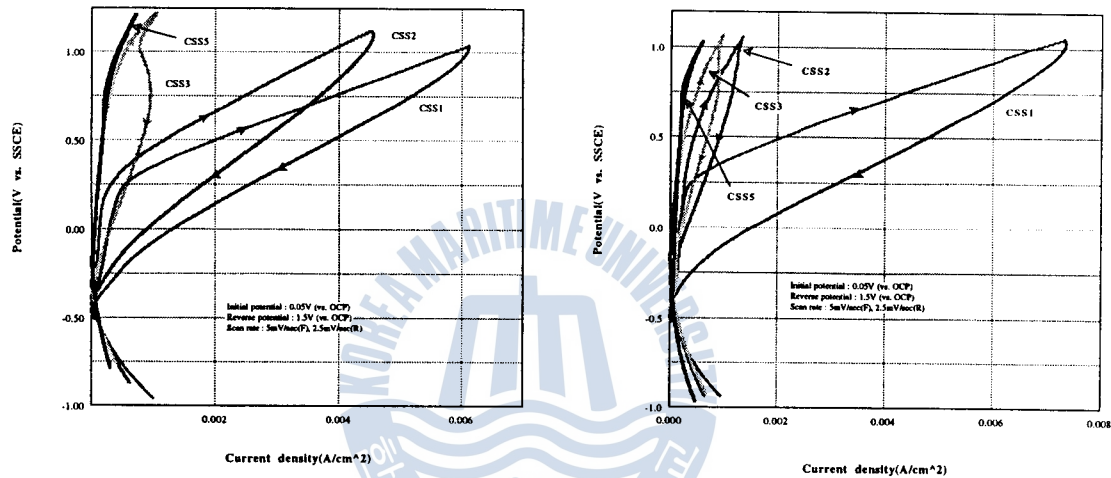


Fig.9 Linear cyclic polarization curves for mortar specimens made by 4.3% inhibitor (7 years) Fig.10 Linear cyclic polarization curves for mortar specimens made by 8.6% inhibitor(7 years)

3.3 분극저항시험 및 분석결과(부식속도 비교)

분극저항 R_p 는 Fig. 11에서와 같이 시험단계에 따라 순차적으로 증가하였다. 이는 콘크리트와 같이 고 알칼리성의 조밀한 환경에서 철근이 부식하게 되면, 부식생성물은 철근표면에 강하게 흡착하여 반응저항으로 작용하게 되며, 시간의 경과에 따라 철근은 더욱 부식되어 초기에 다공성(porous) 산화피막이 점차 치밀해 지기 때문에 사료된다. 그리고, 인히비터 함량의 증가에 의한 별다른 경향은 보이지 않았고, SFC 계열에 비해 SSC 계열의 R_p 가 훨씬 작았다. 이것은 자연전위 분석시 기술한 바와같이 전기전도성이 큰 Cl^- 이온이 작용하여 철근 피막 및 콘크리트의 비저항을 감소시켰기 때문이다.

Fig. 12는 부식전류밀도 I_{corr} 에 대한 분석결과로 시간의 경과에 따라 철근표면에 산화피막이 치밀하게 형성됨으로서 부식전류밀도가 감소하였다. 그리고, LSC와 SSC 계열의 부식

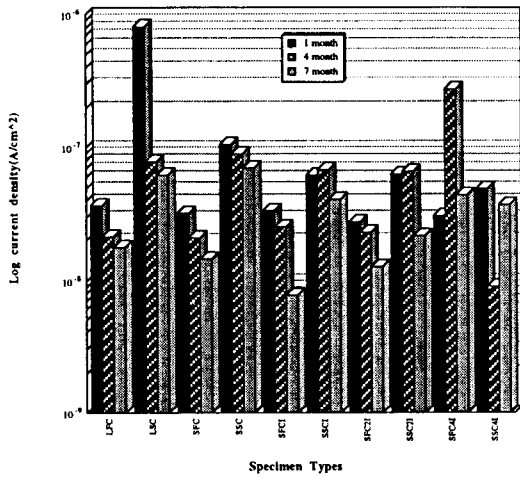


Fig.11 Variation of Rp with time

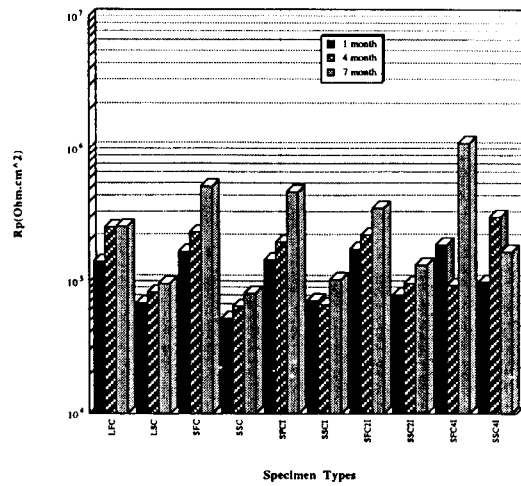


Fig.12 Variation of Icorr with time

전류가 LFC와 SFC 계열에 비해 상당히 큰 값을 나타내었는데, 이는 앞서도 언급한 바와같이 배합수 및 잔골재 내에 포함되어있는 Cl^- 이온이 콘크리트의 비저항을 감소시켜 철근으로부터 더욱 쉽게 부식전류를 발생시키기 때문이다. 그리고, SFC 및 SSC 계열 모두 인히비터의 양을 증가시키에 따라 부식전류밀도가 감소하였으며, 그 정도는 SSC 계열에서 뚜렷하였다. 이는 SFC 계열 시험편의 경우 Cl^- 이온의 양이 작고, 부식전류 밀도도 상대적으로 작아 그로인한 인히비터의 작용도 작았기 때문이다. 그러나, SSC 계열 시험편의 경우 Cl^- 이온이 많아 $Ca(NO_2)_2$ 중 NO_2^- 가 Cl^- 이온과 경쟁적으로 반응하여 염소이온에 의한 악영향을 크게 감소시켰기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 차세대 골재를 해사로한 철근 콘크리트의 방식대책 마련을 위한 기초연구의 일환으로 몇가지 전기화학적 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 자연전위 측정결과(열역학적 부식경향)

- 가) 염화물 함량이 많을수록 전위가 낮아져 열역학적으로 부식 발생확률이 높았다.
- 나) 인히비터의 증가에 따라 전위는 귀화하는 특성을 보였으며, 그 정도는 Cl^- 이온이 많은 환경에서 보다 뚜렷하였다.
- 다) 피복두께가 증가할수록 전반적으로 귀한 전위를 나타내었다.

2) 사이클릭 분극시험결과(철근의 표면특성)

- 가) 슬랩형 시험편의 경우 재령이 짧아 아직까지 인히비터 첨가에 따른 내식성 향상의 흔적은 없었다. 그러나, 그래프의 형상으로 보아 현재 균일부식이 느리게 진행하고 있음을 알았다.
- 나) 재령 7년된 실린더형 시험편의 경우 인히비터 첨가에 따른 내식성의 차이는 현저하였으며, 인히비터의 함량이 많을수록 피복두께가 클수록 양호한 특성을 보였다.

3) 분극저항시험 및 분석결과(부식속도)

- 가) 시간의 경과에 따라 철근표면에 산화피막이 치밀하게 형성되어 부식속도는 감소하고, 분극저항은 증가하였다.
- 나) 일반적으로 염화물 함량이 작고, 인히비터의 양을 증가시킬수록 부식속도는 감소하였다.
- 다) 인히비터 첨가에 따라 염화물 이온이 많은 경우(SSC) 부식속도가 다소 감소하였으나, 염화물이 이온이 일정량 이하의 경우(SFC) 인히비터에 의한 부식속도의 감소 효과는 거의 없었다.



- 1) W. R. Grace & Co.-Conn. "Darex corrosion inhibitors and other admixtures that improve concrete durability", Grace Construction Products, 1993
- 2) N. J. M. Wilkins and P. F. Lawrence, "The corrosion of steel reinforcements in concrete immersed in sea water", Corrosion of reinforcement in concrete construction, 1983, pp. 119~141
- 3) R. J. Currie, "The implication of reinforcement corrosion for safety and serviceability of structures", Corrosion of reinforcement in concrete construction, 1983, pp. 22~25
- 4) R. Brousseau, N. Chagnon and B. Baldock, "Potential survey technique for prestressed concrete pipes", Material Performance, 1997, pp. 64~67
- 5) ASTM G 59-91, "Standard practice conducting potentiodynamic polarization resistance measurements", Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03, 02