

해수중에 침지된 콘크리트의 철근의 분극특성

— 해수와 해사가 혼입된 콘크리트의 철근의 방식연구②—

전대회·문경만·백태실·강종호

한국해양대학교 방식연구실

Polarization Characteristics of the Reinforced Steel in Concrete Immersed in Sea Water

— A Corrosion Study of the Reinforced Steel in Concrete intermixed Sea Water with Sea Sand ②—

D. H. Jeon · K. M. Moon · T. S. Bek · J. H. Kang

Corrosion Laboratory · Korea Maritime University

The reinforced concrete intermixed sea water with sea sand will be used for the marine structures, but the reinforced steel in the concrete will be damaged rapidly by the salinity. Therefore, the saline damage of the steel must be protected.

The protection methods were examined by increasing the concrete thickness covering the steel, by intermixing the corrosion inhibitors and by using the coated steel in concrete. Follows are the main results which were found out by use of the characteristics of those polarization curves.

1. The thicker the concrete covered steel, the nobler the free corrosion potential and the smaller the corrosion current. But the potentials and currents become nearly constant values when the thickness is more than 40mm.
2. The corrosion current of the reinforced steel is nearly in reciprocal proportion to the free corrosion potential, and small when the potential is nobler than -400mV(SCE).
3. When the thickness is more than 40mm, the corrosion current of the reinforced steel in concrete intermixed sea water is no larger than that in concrete intermixed city water, but smaller than that in concrete intermixed sea water and corrosion inhibitors.

Key word: reinforced steel, polarization curve, corrosion current, Tafel extrapolation, free corrosion potential, pitting initiation potential, corrosion inhibitor

1. 서 론

인구의 팽창과 생활의 향상에 따라 철근콘크리트 구조물이 급격히 늘어나고 있다. 따라서 그

구조물이 내륙 뿐만 아니라 임해지대나 해중에 까지 널리 건설되고 있다. 그러므로 양질의 콘크리트용 골재인 하천모래(河川砂)가 급격히 품귀 상태로 됨으로써 철근콘크리트용에 바닷모래(海

砂)를 세척해서 사용하는 예¹⁾가 많아지고 있다. 그러나 머지 않아서 골재 세척용의 양질의 공업용수 마저도 부족하게 된다고 한다. 따라서 임해 구조물이나 해중구조물의 철근콘크리트에는 바닷모래와 바닷물을 사용하여야 할 날도 머지 않은 것^{2~4)}으로 생각된다.

철근콘크리트에 바닷모래와 바닷물을 사용하면 그 염분(鹽分) 때문에 철근(鐵筋)이 조기에 부식^{5~6)}되고 팽창되며, 콘크리트의 중성화⁷⁾가 촉진 되므로 그 구조물은 수명이 심히 단축될 뿐만 아니라 급작스러운 붕괴에 의해서 인명과 재산에 큰 위해를 가져올 수도 있다. 그러므로 철근콘크리트에 바닷모래와 바닷물을 사용할 때는 그 이전에 반드시 철근의 염해(鹽害)를 경감시키는 방법을 모색하여야 한다.

철근의 염해경감법에는 여러가지^{8~11)}가 있다. 그중에서 철근의 ① 콘크리트 피복두께 증가법, ② 아연이나 에폭시수지의 코팅법 및 ③ 음극방식법이 비교적 염분함량이 많은 콘크리트나 해양분위기의 콘크리트에 실용단계에 있고, ④ 콘크리트에 철근의 방식제(防蝕劑)를 첨가하는 방법은 초기연구단계에 있으며, ⑤ 도막이나 수지층의 콘크리트표면 침투피복법도 연구되고 있다. 그러나 이들 방법의 복합방식법에 대한 연구실적이 없고, 특히 바닷모래와 바닷물로 조성된 해수침지 철근콘크리트에 대한 연구도 아직 적다.

필자들은 바닷모래와 바닷물이 혼입된 해수침지 철근콘크리트에 대해서 ①의 단독법과 ①+②, ①+③, ①+④의 복합방식법에 의해서 철근의 염해가 어느 정도로 경감되는가와 부식성이 급감되는 콘크리트피복 한계두께 및 방식첨가제의 종류와 그 한계량을 구명하려 한다. 그러나 이 연구에서 실용가능한 결과를 얻기 위해서는 장기간의 연구^{12~13)}가 필요하다. 그러므로 그 첫 연구(본연구)에는 우선 초기 1~2년간의 철근의 부식방식특성을 구명한다.

본보는 이 첫 연구의 제2보로서, 초기 반년간

의 철근의 부동태특성을 분극곡선으로 측정하고, 타펠(Tafel)의삼법에 의해서 철근의 부식속도를 구하여, 각 방식법의 부식방식특성을 비교검토한다.

2. 시험편과 시험방법

2.1 시험편

이 연구에 사용된 시험편은 원봉 철근을 콘크리트 원주에 봉입한 것이며, Fig. 1은 그 단면도이다.

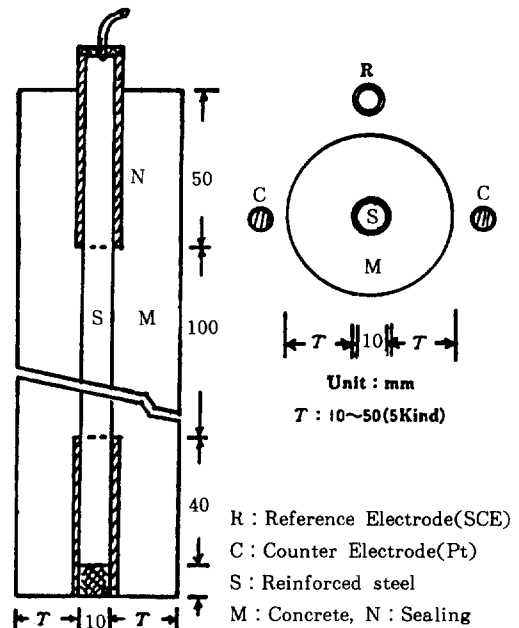


Fig. 1 Cross Sectional Views of the Test Piece of the Reinforced Concrete.

이 철근은 직경 10mm, 길이 200mm의 나연강봉 및 그 표면에 각각 아연도금과 에폭시 수지피복한 3종이며, 모두 그 상하단을 폴리에틸렌 튜브와 실리콘수지로 피복하여 그 중앙부에 100mm 길이의 유효시험면만 노출시켰다. 그리고 콘크리트 원주의 중심부에 철근이 배치되게 하고, 철근 외주의 피복두께(T)가 각각 10, 20, 30, 40 및

50mm되게 콘크리트를 치밀하게 타설하였다.

콘크리트는 통래와 유사하게 모래, 시멘트 및 물의 비율을 2 : 1 : 0.45로 하였다. 이 모래에는 하천모래(0.00824% NaCl)나 해변모래(0.153% NaCl)를 사용하였고, 시멘트는 포트랜드 시멘트 1종(KSL 5201)을 사용하였다. 그리고 물은 수돗물(0.0033% NaCl), 바닷물(3.14% NaCl) 및 방식제로서 CrO₃와 NaNO₂를 각각 0.3%와 3.5%를 첨가한 바닷물을 사용하였다.

Table 1은 이 시험에 사용된 시험편의 분류이며, 총 46종 각 2개씩의 92개의 시험편을 이용하였다.

Table 1. Classification of Test Pieces

Concrete Thickness	(mm)					Concrete Composition
	10	20	30	40	50	
A	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	BS/PC/RS/FW*
B	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅	BS/PC/SS/SW
C	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	BS/PC/SS/SW(0.3%CrO ₃)
D	—	D ₂	D ₃	D ₄	D ₅	BS/PC/SS/SW(3.5%CrO ₃)
E	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅	BS/PC/SS/SW(0.3%NaNO ₂)
F	—	F ₂	G ₃	F ₄	F ₅	BS/PC/SS/SW(3.5%NaNO ₂)
G	—	G ₂	G ₃	G ₄	G ₅	BS/PC/SS/FW(0.3%NaNO ₂)
H	—	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	BS/PC/RS/SW(0.3%NaNO ₂)
X	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	XS/PC/SS/SW
Y	—	—	Y ₃	Y ₄	—	YS/PC/SS/SW
Z	—	—	Z ₃	Z ₄	Z ₅	BS/PC/SS/SW/CP

*FW : City Water, SW : Sea Water,
 RS : River Sand, SS : Sea Sand,
 BS : Bear Steel, XS : Galvanized Steel,
 YS : Epoxy Coating Steel, PC : Portland
 Cement,
 CP : Cathodic Protection

2. 2 시험방법

이 연구에서 주시험은 상온의 천연해수중에

침지한 시험편들의 자연부식전위(free corrosion potential)의 경시변화와 일정침지시간후의 음양극 분극곡선의 측정이다.

자연부식전위의 경시변화는 초기의 2주일간은 매일 그 다음부터는 매주마다 1회씩 측정한다. 왜냐하면 그 전위와 변화는 해수중에 침지한 콘크리트중의 철근의 안정화(安定化) 여부 및 철근이 부식되고 있는가, 부동태를 유지하고 있는가를 프르베도(Pourbaix diagram)에 의해서 내략 판단할 수 있기 때문이다. 또 이 전위변화는 초기에 심하고 그 후부터는 완만하기 때문이다.

음양극분극곡선은 콘크리트중의 철근의 표면상태를 가능한 한 손상시키지 않기 위해서, 자연부식전위에서 ±500mV의 범위내에서 전위주사속도를 15mV/min로 낮게 일정히 유지해서 측정한다. 그리고 그 E-log*i*분극곡선에서 타펠외삽법(Tafel extrapolation)에 의해서 자연부식전위에서의 부식속도를 구하고, 각 시험편의 그 부식속도를 비교검토함으로써 해수중에 침지된 콘크리트의 철근의 방식조건을 규명한다.

또 이 시험편의 콘크리트에는 염분이 많으므로 그 양분극곡선의 관통전위(break-through potential)를 공식발생전위(pitting initiation potential)로 구해서 철근의 공식성을 파악한다.

이 연구에서 음양극분극곡선은 해수중에 시험편을 침지한 후 6~7개월간에서 측정하였으며, 그 시험편 침지해수는 상온의 천연연안해수(비중 : 1.022, 비저항 : 26.5Ωcm, pH : 7.42)이다.

3. 측정결과와 고찰

Fig. 2(a)(b)는 해수중에 침지한 철근콘크리트 시험편에서 그 철근의 자연부식전위의 경시변화를 측정해서 도시한 대표적 예이다.

이 그림을 보면 시험편의 종류에 따라 차이가 있으나 대체적으로 침지한 첫 4개월간은 전위변화가 심하나 약 반년후부터는 큰 변화없이 거의

일정전위에 안착하는 경향이다. 또 그 자연부식 전위는 철근의 콘크리트 피복두께가 얇은 것이 낮고 그 두께가 증가됨에 따라서 점차로 높아지는 경향이 있다. 이와같은 자연부식전위의 경시 변화는 다른 시험편에도 공통적으로 나타났다.

Fig. 3(a)(b)는 해수중에 침지한 약 6개월후의 콘크리트 시험편의 철근에 대해서 15mV/min

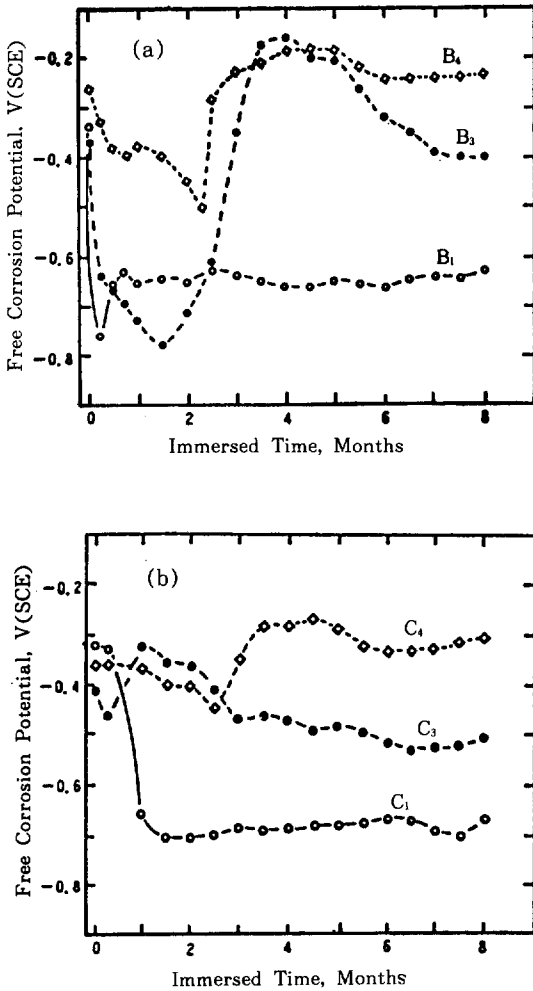


Fig. 2 (a), (b) Free Corrosion Potentials of the Reinforced Steels after the Concretes immersed in Sea Water.

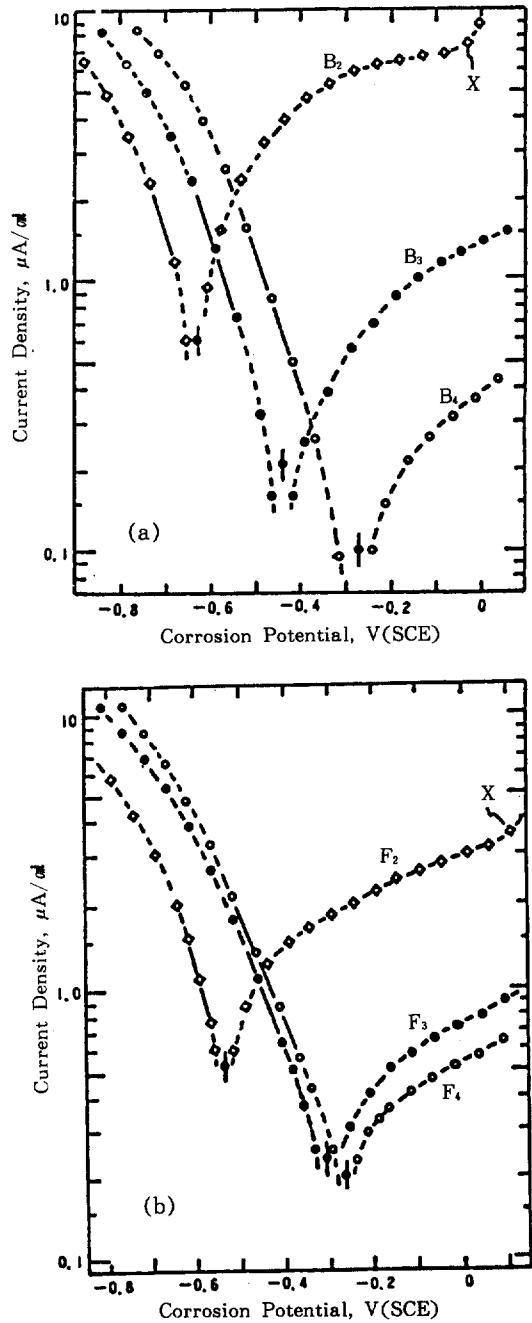


Fig. 3 (a), (b) Potentiodynamic Polarization Curves of the Reinforced Steels after the Concretes immersed in Sea Water for 6 Months(Scan Rate: 15mV/min.)

min의 낮은 전위주사속도로 음양분극곡선을 측정한 대표적인 예이며, 그외의 시험편에 대해서도 유사하게 측정되었다.

이들의 E-logi의 양분극곡선을 보면 타펠직선부(실선부)가 길게 나타나므로 그 직선의 연장에 의해서, 즉 타펠외삽법에 의해서 그 철근의 자연부식전위에서의 부식속도(부식전류밀도)*를 구하였다. 그 부식속도는 철근의 콘크리트 피복두께가 얇은 것은 높고, 그 두께가 증가됨에 따라서 점차로 낮아지는 경향이다. 따라서 자연부식전위와 부식속도간에는 밀접한 관계가 있다는 것이 간접적으로 인정된다.

Fig. 4(a)(b)는 A~F계의 전시험편에 대해서 자연부식전위와 철근의 콘크리트 피복두께간의 관계를 표시하고, Fig. 5(a)(b)는 실측한 정전위 분극곡선에서 구한 부식속도와 철근의 콘크리트 피복두께의 관계를 A~F계의 전시험편에 대해서 표시한 것이다.

Fig. 4(a)(b)를 보면 철근의 자연부식전위는 30mm의 콘크리트 피복두께를 경계로 해서 그 두께가 얇아지면 큰 차로 낮아지고, 그보다 두꺼워지면 작은 폭으로 높아지나 두께가 40mm이상이 되면 거의 일정한 고전위로 되는 경향이 있다. 또 수돗물을 혼입한 A계는 같은 조건에서 바닷물을 혼입한 B~F계보다 자연부식전위가 높게 나타나나 B~F계는 피복두께 40mm이상에서 거의 같은 전위로 된다.

Fig. 5(a)(b)를 보면 철근의 자연부식전위에서의 부식속도는 30mm의 콘크리트 피복두께를 경계로 해서 자연부식전위의 변화와는 반대로 그 두께가 얇아지면 큰 차로 증가하고, 그보다 두꺼워지면 작은 차로 감소하나, 두께 40mm이상의 것은 거의 일정한 낮은 부식속도를 나타내는 경향이 보인다. 또 콘크리트 피복두께가 40mm이상의 경우는 수돗물과 바닷물만을 혼입

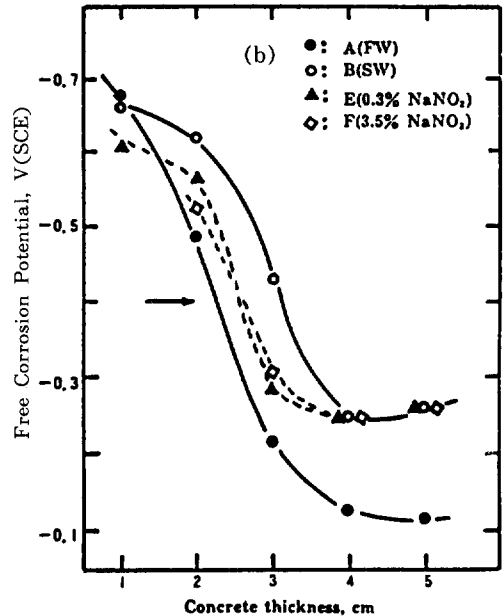
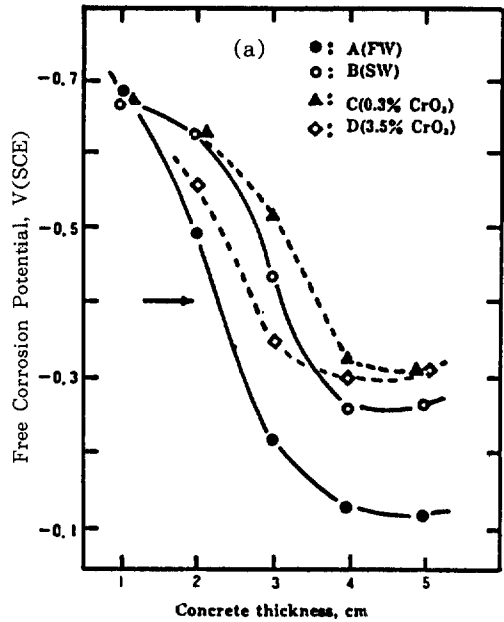


Fig. 4 (a), (b) Relations of the Free corrosion Potentials of the Reinforced Steels to the Concrete Thickness after the Concrete immersed in Sea Water for 6 Months.

*Fe : 1mdd=0.00462mm/y=0.403μA/cm²

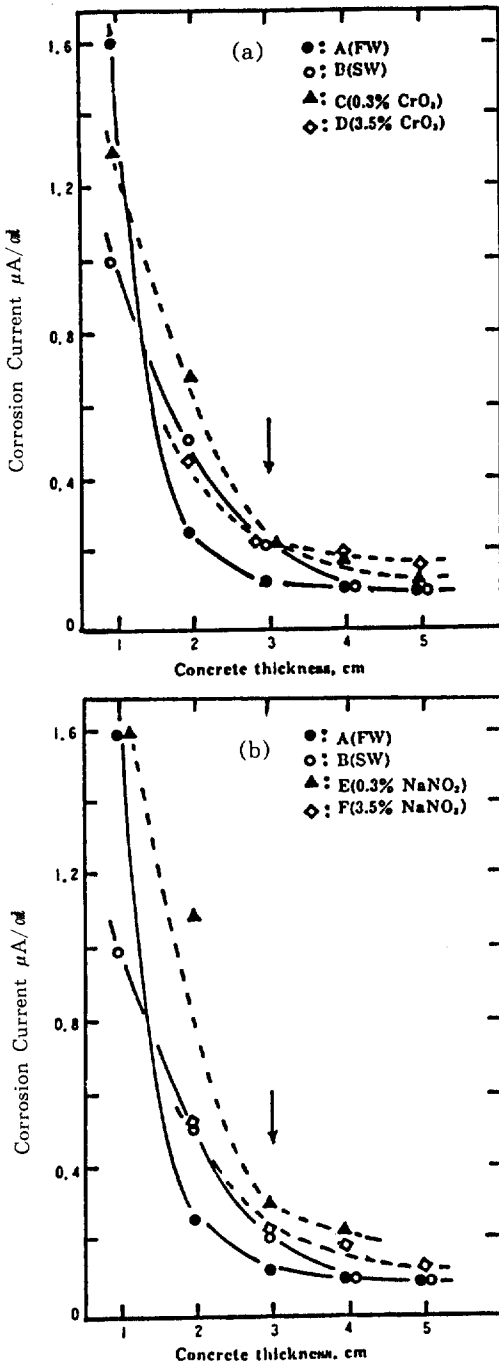


Fig. 5 (a), (b) Relations of the Corrosion Current Densities of the Reinforced Steels to the Concrete Thickness after the Concrete immersed in Sea Water for 6 Months.

한 A계와 B계가 거의 같은 낮은 부식속도를 나타내나, 방식제를 첨가한 C~F계는 오히려 그들보다 약간 높은 부식속도를 보인다.

Fig. 6은 Fig. 4, 5에서 구한 해수에 침지된 콘크리트중의 철근의 자연부식전위와 그 부식속도의 관계이다. 이에 의하면 철근의 부식속도는 그 자연부식전위에 반비례(反比例)한다는 것을 알 수 있으며, 그 부식속도가 $-400\text{mV}(\text{SCE})$ 의 자연부식전위이하에서 상당히 높고 그 전위이상에서는 낮은 경향이다. 또 그 자연부식전위에 비해서 바닷물만 혼입한 B계는 부식속도가 낮고 바닷물에 0.3% NaNO_2 를 첨가한 E계는 오히려 높은 경향을 보인다.

Table 2는 실측한 양분극곡선에서 그 관통전위(貫通電位)를 공식발생전위로 잡아서 표시한 것이다(Fig. 3(a)(b)의 X점 참조). 이 표에 따르면 콘크리트 피복두께를 증가할 때 그 철근의 공식

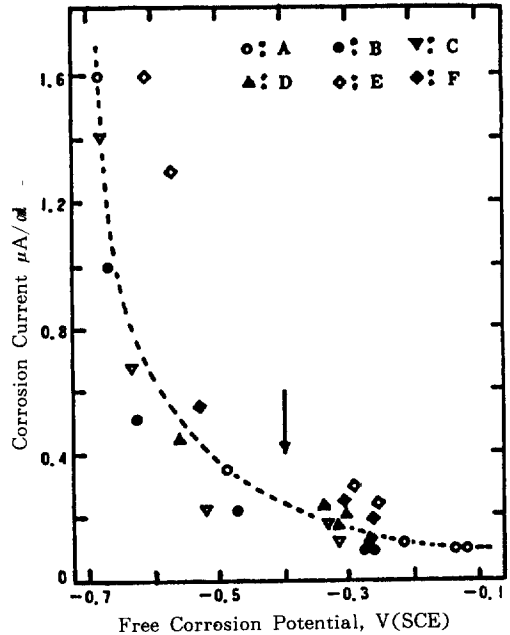


Fig. 6 Relations of the Corrosion Current Densities to the Free Corrosion Potentials of the Reinforced Steels after the Concrete immersed in Sea water for 6 Months.

Table 2. Pitting Initiation Potential, mV(SCE)

Thickness	10	20	30mm	Remark
A	-240	+300	×*	FW
B	-370	-30	+250	SW
C	-20	+150	×	SW(0.3%CrO ₃)
D	—	+30	×	SW(3.5%CrO ₃)
E	-100	+150	×	SW(0.3%NaNO ₂)
F	—	+100	×	SW(3.5%NaNO ₂)

*X : Undetected

발생전위는 높아지고, CrO₃나 NaNO₂의 방식제를 첨가할 때도 높아지나 후자의 영향이 더 큰 것으로 보인다.

또 프르베도(Pourbaix diagram)에서 부동태와 활성태의 전환반응¹⁴⁾은 (1)식으로 표시되고, 그 평형 전위는 네른스트식(Nernst equation)에 의해서 (2)식으로 표시되므로 pH 13정도의 콘크리트중의 철근의 평형전위는 -734mV(SCE)로 된다.



$$E = 0.034 - 0.0591\text{pH} \text{ (V/SCE)} \quad (2)$$

따라서 A~F계의 전시험편중의 철근의 자연부식전위는 모두 부동태개시전위와 공식발생전위간에 존재하므로 이들의 철근은 모두 부동태상태에 있고 공식이 발생되지 않은 것으로 판단된다. 그러나 전술한 바와같이 그들의 철근은 그 자연부식전위의 고저에 반비례한 낮은 속도로 부식된다고 판단된다.

그리고 철근콘크리트중에 CrO₃와 NaNO₂의 방식제를 첨가한 것은 그 콘크리트중의 염분의 해(害)를 줄여서 그 철근의 부동태화를 촉진하고 철근의 공식을 방지하자는 것이다. 그리고 그 방식제의 첨가량은 해수부라인(brine)에 0.32%Na₂CrO₄¹⁵⁾를 첨가해서 그 철제 부라인관을 방식하고 있고, 콘크리트에 Ca(NO₂)₂를 [Cl⁻]/

[NO₂²⁻]=0.4~0.6의 비율로 첨가할 때 철근이 잘 방식된다는 Breke의 실험결과 등을^{16~17)} 참조해서 임의로 결정하였다. 특히, NaNO₂는 철근콘크리트에 유해한 Na성분¹⁸⁾을 가지나 값싸고, Ca(NO₂)₂는 값비싼 신물질이므로 그 대용품으로서 NaNO₂를 사용하였다.

그러나 해수침지 철근콘크리트에 첨가한 방식제의 작용은 전술한 바와 같이 철근의 공식전위를 높이는 효과가 인정되었으나 철근의 부식속도는 감소시키지 못하였고, 이 결과는 불과 6개월의 짧은 시험기간의 것이다. 그러므로 방식제의 효과에 대해서는 현단계에서 속단하지 않는 것이 좋겠다.

또 G~Z계의 시험편의 철근에 대해서는 해수침지 6개월의 중간시험에서 정전위분극곡선을 측정하지 않았다. 그러나 6개월 침지후의 G~Y계 시험편의 철근은 그 자연부식전위로 보아서 부동태상태에 있다고 판단된다. 그리고 음극방식을 한 Z계의 시험편은 철근의 자연부식전위가 Z₁~Z₅에서 -995~-940mV(SCE)이고, 그 방식전위는 -800~-1500mV(SCE)¹⁹⁾로 알려져 있으므로 방식상태에 있다고 판단되나 Fe-H₂O계의 프르베도로 보아서는 완전방식된다고 단정하기 어렵다.

이상과 같이 본보에서는 해수침지 콘크리트중의 철근의 부식방식문제를 자연부식전위와 분극곡선에 의해서 판단하였으나 이들의 결과는 앞으로 실시될 콘크리트의 절개 검사를 통해서 확인하려 한다.

4. 결 론

바닷물과 바닷모래를 혼입한 해수침지 철근콘크리트에서 그 철근의 부식방식특성을 그 자연부식전위와 음양극분극곡선에 의해서 조사연구하였다. 이 연구용 철근콘크리트 시험편에는 철근의 콘크리트 피복두께를 1~4cm로 다양화하였

고, 바닷물과 바닷모래를 사용한 것 이외에는 수돗물과 하천모래만을 사용한 것, 혼입바닷물에 CrO_3 와 NaNO_2 의 방식제를 첨가한 것 및 철근에 아연도금한 것과 에폭시수지를 도장한 것이 있으며, 이들의 시험편들에서 그 방식성을 비교하였다.

다음은 해수침지 6개월후의 이들의 시험편에 대해서 조사한 중요결과이다.

1) 콘크리트중의 철근은 해수침지 약 4개월후면 그 자연부식전위가 거의 일정한 값으로 안정되는 경향이다.

2) 철근의 콘크리트 피복두께를 증가하면 그 철근의 자연부식전위는 높아(貴化)지고, 철근의 부식속도는 낮아진다. 특히 그 피복두께 30mm를 경계로 해서 그 이하의 것은 많이 변하고 그 이상의 것은 적게 변하며, 40mm이상의 것은 거의 일정한 전위와 일정한 부식속도로 된다.

3) 콘크리트중의 철근의 부식속도는 철근의 자연부식전위에 거의 반비례의 관계에 있으며, 특히 $-400\text{mV}(\text{SCE})$ 의 자연부식전위를 경계로 해서 철근의 부식속도가 그 이하의 전위의 것이 많이 변하고 그 이상의 전위의 것은 아주 적게 변한다.

4) 이 침지기간에서 콘크리트 피복두께가 40mm 이상의 것의 철근은 바닷물과 바닷모래를 사용한 것이 수돗물과 하천모래를 사용한 것과 거의 같은 낮은 부식속도로 되었으나 방식제를 첨가한 것에는 그 효과가 별로 나타나지 않았다.

5) 에폭시수지를 도장한 철근과 아연도금한 철근을 사용한 시험편의 철근은 그 콘크리트 피복두께가 두꺼워질수록 부식속도가 낮은 것으로 판단된다.

〈사 례〉

이 논문은 한국과학재단의 연구비(과제번호: 911-0605-006-2) 지원에 의해서 이루어졌음을 밝히고, 귀재단에 고마움을 표한다.

〈참 고 문 헌〉

1. 田大熙·姜鍾鎬：韓國腐蝕學會誌, **20**, 3, 192 (1991)
2. 川村·山田·水泉：日本セメント技術年報, **30** (104), 400(1976)
3. 伽場·川村·高桑：日本セメント技術年報, **29** (57), 289(1975) 楡林
4. 渡邊·大和·宮川：日本セメント技術年報, **34** (70), 314(1980)
5. 森·大郎·下澤：日本セメント技術年報, **35** (78), 341(1981)
6. 岸谷孝一：防食技術, **24**, 3, 137(1975)
7. 關 博：日本土木學會報告集, **181**, 91(1970)
8. P. Schiessl : Corrosion of Steel in Concrete, Chapman and Hall, 75(1988)
9. 増子 昇：防錆防食技術 マニュアル, 日本規格協會, 149(1984)
10. 工藤矩弘：防食技術, **33**, 462(1984)
11. International Lead and Zinc Reserch Organization : Galvanized Reinforcement for Concrete, Nov., 1970
12. 渡邊·大和·宮川：日本セメント技術年報, **34** (70), 314(1980)
13. 森·大郎·下澤：日本セメント技術年報, **35** (78), 341(1981)
14. 日本電氣化學協會：電氣化學, 丸善(株), 114 (1983)
15. 田大熙：實用防蝕工學, 大和出版社, 193 (1990)
16. N. S. Berke : Corrosion of Metal in Concrete, Corresion/87 Symposium, NACE, 141(1987)
17. 工藤矩弘：防食技術, **33**, 467(1984)
18. M. Unz : Corrosion, **16**, 347(1960)
19. 増子 昇：防錆防食技術 マニュアル, 日本規格協會, 177(1984)

〈질 의 응 답〉

〈문 1〉 콘크리트 피복두께 변화로 인한 Ohmic potential의 증가를 reinforced steel의 corrosion potential의 증가로 단정할 수 있는지?

〈답〉 콘크리트 피복두께에 따라서 IR drop이 변할 것이므로 콘크리트 표면에서 실측한 자연부식전위가 그 내부에 있는 철근표면의 실제 자연부식전위라 볼 수는 없으나, 해수로 포화된 콘크리트중의 철근이므로 이 두 전위간에는 큰 차가 없을 것으로 생각되고, 오히려 그 철근의 자연부식전위는 주로 철근표면의 부동태피막의 두께와 그 물리화학적 성질에 의해서 결정될 것으로 생각한다.

왜냐하면, 일반적으로 자연부식전위와 부식속도간에는 일의적(一義的) 관계가 없으나 콘크리트중의 철근의 경우는 이들 사이에 밀접한 관계가 성립하기 때문이고, 그 밀접한 관계는 콘크리트 피복두께가 증가될수록 산소등의 부식매질의

확산량이 감소됨으로써 그에 상응한 부동태피막이 형성되고, 일정 두께이상의 경우에는 가장 단정한(포화상태) 부동태 피막이 형성됨으로써 철근의 부식속도를 낮은 거의 일정한 값으로 유지하는 것으로 생각되기 때문이다.

〈문 2〉 Tafel의삼법으로 구한 철근의 부식속도는 어느 정도의 정도(精度)를 갖는다고 보나?

〈답〉 본법으로 구한 부식속도는 원래로 정도가 낮으나 분극속도(scan rate)를 빨리한 소위 Okamoto(岡本)등의 신속분극법으로 구하면 정도가 올라간다고 한다. 그러나 본 연구에서는 넓은 전위범위의 분극상태를 파악하고 그 피막을 손상시키지 않기 위해서 낮은 분극속도(15mV/min)로 분극시켰으므로 실제 부식속도보다는 상당히 높을 것으로 생각한다. 그러나 여러개의 시험편에 대해서 동일 조건으로 구하였으므로 그 상대속도(相對速度)의 비교에는 무난한 정도를 갖는 것으로 생각한다.