

## 방식제에 의한 콘크리트중의 철근방식법의 해설

전 대 회

한국해양대학교 방식연구실

### Corrosion Protection of the Reinforced Steel in Concrete by Means of Corrosion Inhibitors

Dae Hi Jeon

Corrosion Laboratory, Korea Maritime University

#### 1. 서 언

철근(鐵筋)콘크리트는 값싸고 강력할 뿐만 아니라 장수명이므로 토목과 건축의 시설물에 많이 사용되고 있고 또 널리 이용되고 있다. 그러나 이에 사용되는 양질의 골재(骨材: 자갈과 모래)가 나날이 감소해서 벌써 품귀상태에 있으므로 앞으로는 염분(鹽分)이 많은 바닷모래와 바닷자갈을 이 철근콘크리트에 사용하지 않을 수 없다. 또 바닷모래와 바닷자갈을 청수(淸水)로 씻어서 사용할 수 있으나 경제적 사정과 공업용수의 부족으로 그것도 여의하지 않다.<sup>1)</sup>

철근콘크리트에 염분이 많이 함유되면<sup>2~3)</sup> 그 철근이 조기에 부식(腐蝕)하여 그 강도를 낮출 뿐만 아니라 그 콘크리트를 균열(龜裂)시키므로 그 구조물의 수명을 심히 단축하고 때로는 급작스러운 그 구조물의 붕괴에 의해서 인명과 재산에 막대한 손해를 입힐 수 있다. 그러나 인구(人口)의 팽창과 자원의 고갈의 추이(推移)로 볼 때 앞으로 인류는 해양으로 널리 진출하지 않을 수 없고,

이를 위해서는 해안과 해중에 대형의 철근콘크리트 구조물을 많이 건설하지 않을 수 없다. 그러므로 우리들은 철근콘크리트에도 염분이 많은 바닷모래와 바닷자갈을 자연스럽게 사용할 수 있도록 사전(事前)에 대책을 강구하지 않으면 안된다.

철근콘크리트에 대한 염해(鹽害)의 방지는 이미 1960년대부터 선진제국에서 연구되고 있다. 그러나 우리나라에서는 주택 200만호 건설의 열기중에 염분이 많은 불량 레미콘(ready-mixed concrete)이 그 주택건설에 사용되었다고 해서 사회적 큰 문제를 일으킨 1991년 6월부터 바닷모래의 염분에 대해서 관심을 가지기 시작하였다.<sup>4)</sup>

철근콘크리트의 염해방지에는<sup>5~8)</sup> ① 철근의 콘크리트 피복두께 증가법, ② 철근의 아연 혹은 에폭시수지의 코팅법, ③ 철근의 음극방식법, ④ 콘크리트표면의 수지침투법, ⑤ 철근의 방식제 첨가법 등이 연구되고 있다. 이 중에서 ①~④의 방법은 초기시용단계에 있고, ⑤의 철근방식제 첨가법은 아직 기초연구단계에 있다. 특히, ①은 무난한 방법이나 경제적 부담이 과중하고, ②는

철근콘크리트의 장수명에 문제가 있으며, ③은 가장 완전한 방법이나 수중 콘크리트에 적용이 한정되고, ④는 시공이 복잡하고 장수명에 문제가 있다.

본고(本稿)에서는 방식제(防蝕劑)와 콘크리트 피복에 의한 콘크리트중의 철근의 방식문제를 다루며, 특히 아질산칼슘의 방식작용과 그 효능을 집중적으로 다루기로 한다.

## 2. 방식제에 의한 철근의 방식연구

콘크리트중의 철근의 방식제로는 근년까지 주로 일반철강방식제로 사용되던 아질산소다, 크롬산칼륨, 안식향산소다 등과 그 혼합제를 연구하였다.

Craig-Wood<sup>9)</sup>에 의하면 방식제를 첨가한 몰탈(mortar)에서 아질산소다( $\text{NaNO}_2$ )는 염화물이 있어도 철근에 대한 방식성이 있었으나 크롬산칼륨( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ )과 안식향산소다( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ )는 염화물이 없을 때 유효하며, 아질산소다, 크롬산칼륨 및 안식향산소다는 콘크리트의 압축강도(壓縮強度)를 저하시키고, 인장강도(引張強度)는 아질산소다와 안식향산소다의 첨가로 감소시키나 크롬산칼륨은 그러하지 않았다고 한다.

Treadway<sup>10)</sup>와 Treadway-Russel<sup>11)</sup>의 연구에 의하면 아질산소다, 안식향산소다의 첨가는 역시 콘크리트의 압축강도를 저하시키고, 시멘트익스트렉트시험에서 아질산소다는 염화물이 있어도 철근의 방식성이 있으나 안식향산소다는 방식성이 없으며, 탄산화한 알칼리용액시험에서는 안식향산소다를 첨가한 것은 전면부식을 일으키고 아질산소다를 첨가한 것은 점식을 일으켰으나 이 양자를 혼합해서 첨가한 것에서는 그 결점이 개선되었고 한다.

또 Arber-Vivian<sup>12)</sup>은 석(錫)이온에 방식성이 있고, 염화석( $\text{SnCl}_2$ )은 염화칼슘( $\text{CaCl}_2$ )에 비해서 염소함량이 적으므로 콘크리트 경화제(硬化劑)로서 양호하나 값이 비싸다고 하였다.

1970년대부터는 염화물이 있어도 철근의 방식

성이 있고 기계적 강도를 저하시키지 않은 아질산칼슘  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 의 연구로 전환되었다. 이들의 연구는 Rosenberg<sup>등</sup><sup>13)</sup>에 의해서 아질산칼슘을 ASTM C 494 Specification의 콘크리트 방식제로 등장시켰고, 이 방식제를 30% 함유한 안정한 아질산칼슘용액이 시판(市販)됨으로써 더욱 촉진되었다. Table 1은 ASTM C 494 Specification에 따른 시험결과이고, Table 2는 시판 아질산칼슘용액의 특성이다.

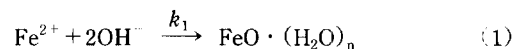
Rosenberg<sup>등</sup><sup>13)</sup>에 의하면 아질산칼슘은 Na와 K 계통의 방식제와는 달리 콘크리트의 기계적 강도를 저하시키지 않은 방식제이고, Virmani<sup>14)</sup> 등은 염화물을 첨가한 콘크리트에서 아질산칼슘이 철근의 부식속도를 10분지 1 이하로 저하시킨다고 보고하였으며, Berke-Well<sup>15)</sup>은 아질산칼슘이 콘크리트중의 마이크로 시리카(silica fume)와 친화성이 강하다고 하였다. 또 일본의 Tomozawa<sup>등</sup><sup>16)</sup>과 Nishibayashi<sup>등</sup><sup>17)</sup>도 80°C하의 건습반복 촉진시험에서 아질산칼슘은 효과적인 철근콘크리트의 방식제라고 밝혔다.

또 아질산칼슘은 아연도금강이나 알루미늄에도 방식성이 있고, 미세균열이 생긴 철근콘크리트에도 방식효과가 있다는 보고가 있다.

## 3. 아질산칼슘의 방식기구와 보강작용

Rosenberg<sup>등</sup><sup>18)</sup>에 의하면 콘크리트중의 철근은 염화물이 있는 경우에 다음과 같이 아질산칼슘에 의해서 부동태화된다고 한다.

콘크리트중에 염소이온이 없을 때는 (1)식에 의해서 철이온이 양극표면에서 빨리 수산화제1철로 바뀌므로 철근은 정상적인 이 불활성화반응에 의해서 부동태피막을 형성해서 더 이상 부식하지 않게 된다.



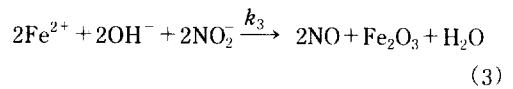
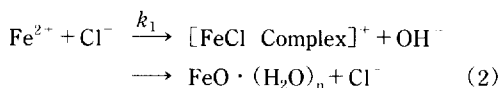
콘크리트중에 염소이온이 있을 때는 (2)식에 의해서 양극표면에 철염화물복합제(iron chloride

Table 1. ASTM Specification C 494 compliance tests.

	Reference	Admixture	Reference	Admixture
Cement*, lb/yd <sup>3</sup> (kg/m <sup>3</sup> )	517(306.7)	517(306.7)	517(306.7)	517(306.7)
Sand, lb/yd <sup>3</sup> (kg/m <sup>3</sup> )	1389(824.1)	1389(824.1)	1250(741.6)	1250(741.6)
Gravel, lb/yd <sup>3</sup> (kg/m <sup>3</sup> )	1752(1039.5)	1752(1039.5)	1752(1039.5)	1752(1039.5)
Water, lb/yd <sup>3</sup> (kg/m <sup>3</sup> )	279.2(165.6)	274(162.6)	268.8(159.5)	268.8(159.5)
DARAVAIR™, fluid oz/100 lb(ml/kg)	...	...	1.1(0.746)	1.1(0.746)
Calcium nitrite, %	...	2	...	2
Water/cement ratio	0.54	0.53	0.52	0.52
Slump, in.(mm)	3.0(76)	2.5(64)	2.75(70)	2.5(64)
Air content, %	1.5	1.8	4.6	5.1
Unit weight, lb/ft <sup>3</sup> (kg/m <sup>3</sup> )	145.5(2330.9)	145.3(2327.7)	140.8(2255.6)	140.2(2246.0)
Cement factor, lb/yd <sup>3</sup> (kg/m <sup>3</sup> )	515.9(306.1)	515.8(306.0)	518.8(307.8)	516.7(306.6)
<i>Setting time(C 403)</i>				
initial h : min.	5 : 21	3 : 25		
final h : min.	7 : 10	5 : 05		
<i>Compressive strength, psi(kPa)</i>				
1 day	1138(7847)	1643(11328)	1001(6902)	1428(9846)
7 days	3926(27070)	4927(33972)	3277(22592)	4376(30172)
28 days	5495(37888)	6324(43604)	4635(31958)	5191(35792)
<i>Flexural strength, psi(kPa)</i>				
1 day	436(3006)	512(3530)	403(2779)	487(3358)
7 days	627(4323)	646(4454)	528(3641)	560(3861)
28 days	714(4923)	730(5033)	685(4723)	710(4895)
Relative durability factor, ASTM Test				
for Resistance of Concrete to Rapid				
Freezing and Thawing (C 666-76),				
300cycles				
	...	...	100	107
Shrinkage, %				
	0.031	0.030	0.034	0.0024

\* An equal bland of three cement by weight.

complex)를 형성하고 수산화제1철은 양극표면에서 약간 떨어진 곳에 생기게 되므로 철근은 계속 부식된다. 그러나 콘크리트중에 아질산이온이 있을 때는 염소이온이 있어도 (3)식과 같이 기상(氣相)의 질소산화물을 발생하면서 철근표면에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 부동태피막을 빨리 형성하므로 철근은 부식하지 않게 된다.



따라서 아질산이온의 철근방식작용은 염소이온에 앞서서 철이온을 빨리 산화침전시켜서 비교적 불투과성의 피막을 형성하는 것이며, 이 반응과정을 통해서 소모되는 철이온의 양은 (4)식으로 표시된다.

$$-d[\text{Fe}^{2+}]/dt = k_1[\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 + k_2[\text{Fe}^{2+}][\text{Cl}^-] + k_3[\text{Fe}^{2+}]^2[\text{NO}_2^-]^2[\text{OH}^-]^2 \quad (4)$$

그러므로 아질산이온의 농도가 철근의 부동태화에 필요한 한계량(限界量)이하로 적으면 염소이온에 의해서 다른 양극방식제의 경우와 같이 국부부식(점식)을 일으킨다.

또 Na염이나 K염은 알칼리-실리카반응으로 콘크리트를 팽창시켜서 파괴할 수 있다. Powers-Steinour model<sup>19)</sup>에 의하면 수산화칼슘과 알칼리가 있는 곳에서 활성 규화물은 비팽창성의 calcium alkali-silica complex 고체나 물의 흡수에 의해서 팽창될 수 있는 alkali-silica complex 고체를 형성하고, Stanton에 의하면 알칼리농도가 낮으면 초기생성물이 비팽창성이고 알칼리농도가 충분히 높으면 팽창물을 형성한다고 한다. 그러나 아질산칼슘의 첨가는 콘크리트에 칼슘이온농도를 증가하므로 Powers-Steinour model에 의해서 Na염에 의한 팽창성을 감소시킨다. 또 콘크리트의 팽창성은 탄산염결재에 의해서 증가된다고 하나 이에 대한 연구는 아직 적다.

그리고 Table 1의 ASTM Specification C 494에 따라서 시험한 결과에 의하면, 시멘트에 대해서 아질산칼슘을 2% 첨가하였을 때 콘크리트의 압축강도(28 days strength)는 약 15% 증가되고, 아질산칼슘을 더 많이 첨가하면 그 강도는 더욱 증가된다고 한다.

그러므로 콘크리트에 대한 아질산칼슘은 철근의 방식제로 뿐만 아니라 그 강도증가제로서도 유효하다.

#### 4. 콘크리트중의 철근의 부동태확인

철근콘크리트에 염분을 함유한 골재를 사용할 때는 염소유기부식(chloride-induced corrosion)에 의해서 그 철근에 심한 국부부식(pitting)이 생기기 쉽고, 그 부식에 의해서 구조물의 수명과 안전에 심각한 타격을 줄 수 있다. 그러므로 이러한 콘크리트에 대해서는 철근의 점식가능성을 신속히 판단할 필요가 있다.

일반적으로 합금의 점식저항성(點蝕抵抗性)은

ASTM Practice G 61<sup>30)</sup>에 따라서 역전위주사(reverse scan)을 포함한 양극분극에 의해서 판단할 수 있다.

Fig. 1은 알칼리성환경의 철강에 대한 이상적인 양분극곡선이며, 점선은 염화물이 없는 경우이고, 실선은 염화물이 있는 경우의 것이다. 또  $E_{TP}$ 는 염화물이 없는 경우의 관통전위이고,  $E_n$ 은 염화물이 있는 경우의 관통전위인 공식개시전위이며,  $E_p$ 는 재부동태전위, 화살은 분극방향을 표시한다. 특히,  $E_n$ 은 전위주사속도에 따라서 변하므로 분극곡선은 가능한 한 낮은 주사속도로 측정하여야 한다. 그러므로  $E_n$ 이상의 전위구간에서는 부동태가 국부적으로 파괴되어 심한 공식이 생기고,  $E_p \sim E_n$ 구간에서는 피트(pit)가 새로 생기지 않으나 생긴 피트에는 부식이 계속되며,  $E_p \sim E_{pp}$ 구간에서는 피트가 새로 생기지 않을 뿐만 아니라 생긴 피트도 다시 부동태로 되는 전위구간이다. 따라서 염화물이 있는 알칼리성 환경에서 철강이 공식을 일으키지 않고 안정한 부동태를 유지하기 위해서는 그 자연부식전위를  $E_p \sim E_{pp}$ 구간에 있게 하여야 한다. 또 철강의 자연부식전위가  $E_n \sim E_p$ 구간에 있을 때는 그 철강에 공식이 생길 수도 있고 생기지 않을 수도 있다.

Berke<sup>20)</sup>는 염분이 함유된 콘크리트중의 철근을 가상하여 이 방법을 적용하였다. 즉, 그는 탈기한

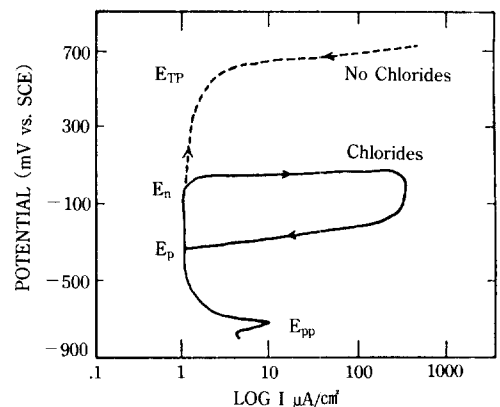


Fig. 1. Idealized anodic polarization curve of steel in an alkaline environment.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 포화용액을 콘크리트중의 분위기로 보고 그 중에 탄소강봉을 침지해서 실험하였으며, 전류밀도가  $200\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에 달할 때까지  $3.36\text{mV}/\text{min}$ 의 낮은 전위주사속도로 양분극하고 이어서  $6.72\text{mV}/\text{min}$ 의 주사속도로 역분극하여(고부식성 환경의 노출시간을 단축하기 위해서) 양분극곡선을 구하였다. 또 이 양분극곡선은 측정초기에 철

Table 2. Composition of the commercial calcium nitrite liquid concrete admixture.

Composition	Value
Calcium nitrite, weight %	30.3
Calcium nitrate, weight %	2.15
Specific gravity	1.277
pH	10.4

Note: Calcium nitrite solution is commercially available as DCI™ corrosion inhibitor, manufactured by the Construction Products Division of W. R. Grace & Co.

근표면의 산화물을 제거하기 위해서 시험편을  $-1,000\text{mV}(\text{SCE})$ 의 일정전위에 15분간 유지한 후  $-850\text{mV}(\text{SCE})$ 의 전위에서 주사하여 측정하였다.

Fig. 2는 탈기한  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 포화용액에 염화물로서  $\text{NaCl}$ 을  $0.1\sim 2.5\text{M}$ (몰) 첨가해서 구한 것이고, Fig. 3은 탈기한  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 포화용액에  $\text{NaCl}$   $0.1\text{M}$ 과  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 를  $0\sim 0.05\text{M}$ 을 첨가한 경우의 양분극곡선(cyclic anodic polarization curve)이다. 이 때 첨가한  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 는 유효함량 30%의 시판용액(Table 2 참조)이다.

Fig. 2를 보면 염화물 농도가 증가될수록  $E_n$ 과  $E_p$ 가 더 비화(卑化)하고  $E_p\sim E_n$ 의 전위구간이 더 좁아지므로 이 철근의 공식저항성이 떨어진다. 그러나 Fig. 3을 보면  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 의 농도가 높아질수록  $E_n$ 과  $E_p$ 가 더 귀화(貴化)하고  $E_p\sim E_n$ 의 전위구간이 더 넓어지므로 그 공식저항성이 향상되고 있다.

Table 3은 탈기한  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 포화용액중에

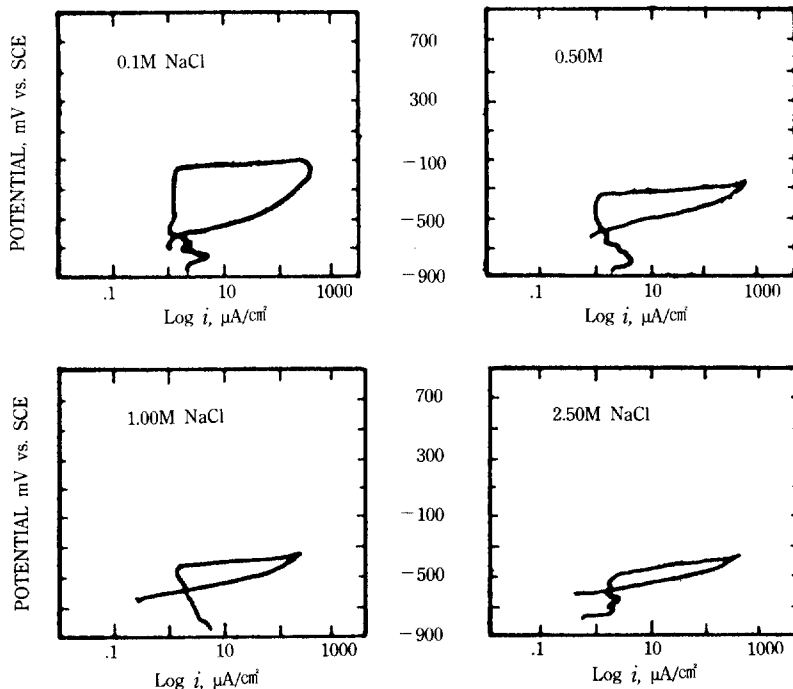


Fig. 2. Cyclic anodic polarization curves for 1045 steel in deaerated saturated  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Chloride concentrations range from  $0.1\text{M}$  to  $2.5\text{M}$   $\text{NaCl}$ . Scan rate was  $3.36\text{mV}/\text{min}$ .

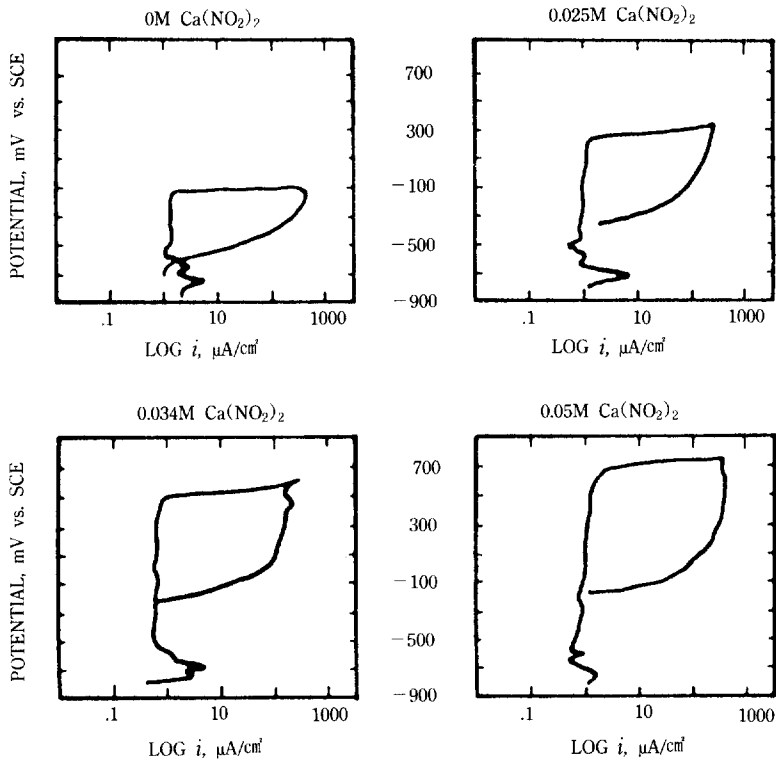


Fig. 3. Cyclic anodic polarization curves for 1045 steel in deaerated saturated  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{O}$ . 0.1M NaCl. Scan rate was 3.36mV/min.

NaCl을 0~2.5M 첨가하고, 그 각 용액에 다시  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 를  $[\text{Cl}^-]/[\text{NO}_2^-]$ 의 몰비로 2.0~1.0(중량비로 1.5~0.8)\* 첨가하였을 때 실측한  $E_n$ 와  $E_p$ 를 표시한다.

이상과 같은 모의시험의 결과는 콘크리트나 몰탈중의 철근에서 측정된 자료와 잘 일치한다고 하며, 일반적으로 콘크리트중에서 부동태화한 철근은 그 자연부식전위가 약 -270mV(SCE) 이상의 전위역에 있고 보통은 약 -120mV(SCE) 이상의 전위를 갖는다. 그러므로  $E_{Tp} = E_p$ 이면 완전방식이 이루어지고,  $E_p \geq -100\text{mV}(\text{SCE})$ 이면 잘 방식되며,  $E_p > -300\text{mV}(\text{SCE})$ 이면 심한 공식은 일어나지 않고,  $E_n > 500\text{mV}(\text{SCE})$ 이면 피트(pit)가 생기지 않는다.

\*  $[\text{Cl}^-]/[\text{NO}_2^-]$ 이 몰비 1은  $[\text{NaCl}]/[\text{Ca}(\text{NO}_2)_2]$ 의 몰비 0.5이고 중량비 0.8이다.

## 5. 콘크리트중의 철근의 자연부식전위와 부식속도

Berke<sup>21)</sup>는 콘크리트중의 철근의 부식속도를 Stern의 분극저항법을 이용해서 그 상대속도(相對速度)로 구하였다. 즉, 부식속도( $i_{cor}$ )는 분극저항( $R_p$ )의 역수에 비례하므로, 철근의 자연부식전위( $E_{cor}$ )에서  $\pm 20\text{mV}$ 까지 0.1mV/s의 주사속도로 분극하고 그 분극곡선의  $E_{cor}$ 에서의 구배( $\Delta E/\Delta i$ )로서 분극저항을 구하였다.

이 연구에 의하면 염화물이 3.8kg/m<sup>3</sup>를 함유한  $W/C=0.47$ 의 철근콘크리트에  $[\text{Cl}^-]/[\text{NO}_2^-]$ 의 중량비로 0.47이 되게  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 를 8.1kg/m<sup>3</sup>를 첨가하여 콘크리트의 시료를 만들고, 3% NaCl 용액중에 18개월간 반침(半浸)하였다. 그 결과로서 시료중의 철근은 자연부식전위가 -105mV(SCE)이고 부식

Table 3. Potentiostatic polarization results in deaerated saturated Ca(OH)<sub>2</sub> (Scan rate=3.36mV/min.)

[Cl <sup>-</sup> ]/[NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ]		(For [Cl <sup>-</sup> ]≠0)							
		0 M NaCl	0.01 M NaCl	0.05 M NaCl	0.1 M NaCl	0.5 M NaCl	1.0 M NaCl	2.5 M NaCl	
Stoichiometric	By Weight	0 M Ca(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0 M Ca(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0 M Ca(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0 M Ca(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0 M Ca(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0 M Ca(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0 M Ca(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0 M Ca(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
00	...	<i>E</i> <sub>TP</sub> <sup>a</sup> =631	<i>E</i> <sub>n</sub> <sup>-</sup> =488	<i>E</i> <sub>n</sub> <sup>-</sup> =112	<i>E</i> <sub>n</sub> <sup>-</sup> =-175	<i>E</i> <sub>n</sub> <sup>-</sup> =-325	<i>E</i> <sub>n</sub> <sup>-</sup> =-400	<i>E</i> <sub>n</sub> <sup>-</sup> =-488	
...	...	...	<i>E</i> <sub>p</sub> <sup>b</sup> =-483	<i>E</i> <sub>p</sub> <sup>b</sup> =-587	<i>E</i> <sub>p</sub> <sup>b</sup> =-688	<i>E</i> <sub>p</sub> <sup>b</sup> =-578	<i>E</i> <sub>p</sub> <sup>b</sup> =-587	<i>E</i> <sub>p</sub> <sup>b</sup> =-600	
			0.0025 M Ca(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0.0125 M Ca(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>c</sup>	0.025 M Ca(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0.125 M Ca(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>			
2.0	1.5	...	<i>E</i> <sub>TP</sub> <sup>a</sup> =675	<i>E</i> <sub>n</sub> <sup>-</sup> =675	<i>E</i> <sub>n</sub> <sup>-</sup> =488	<i>E</i> <sub>n</sub> <sup>-</sup> =75	...	...	
...	...	...	...	<i>E</i> <sub>p</sub> <sup>b</sup> =-225	<i>E</i> <sub>p</sub> <sup>b</sup> =-275	<i>E</i> <sub>p</sub> <sup>b</sup> =-221	...	...	
			0.0033 M Ca(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0.0167 M Ca(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>d</sup>	0.033 M Ca(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0.167 M Ca(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>			
1.5	1.2	...	<i>E</i> <sub>TP</sub> <sup>a</sup> =688	<i>E</i> <sub>n</sub> <sup>-</sup> =650	<i>E</i> <sub>n</sub> <sup>-</sup> =512	<i>E</i> <sub>n</sub> <sup>-</sup> =92	...	...	
...	...	...	...	<i>E</i> <sub>p</sub> <sup>b</sup> =-275	<i>E</i> <sub>p</sub> <sup>b</sup> =-175	<i>E</i> <sub>p</sub> <sup>b</sup> =-246	...	...	
			0.25 M Ca(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0.025 M Ca(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0.05 M Ca(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0.25 M Ca(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0.5 M Ca(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1.25 M Ca(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	
1.0	0.8	<i>E</i> <sub>TP</sub> <sup>a</sup> =625	...	<i>E</i> <sub>n</sub> <sup>-</sup> =675	<i>E</i> <sub>n</sub> <sup>-</sup> =562	<i>E</i> <sub>n</sub> <sup>-</sup> =163	<i>E</i> <sub>n</sub> <sup>-</sup> =75	<i>E</i> <sub>n</sub> <sup>-</sup> =-50	
...	...	...	...	<i>E</i> <sub>p</sub> <sup>b</sup> =312	<i>E</i> <sub>p</sub> <sup>b</sup> =-138	<i>E</i> <sub>p</sub> <sup>b</sup> =-118	<i>E</i> <sub>p</sub> <sup>b</sup> =-156	<i>E</i> <sub>p</sub> <sup>b</sup> =-294	

<sup>a</sup>*E*<sub>TP</sub> is the potential where passivity breaks down and is associated with the evolution of oxygen gas. Above *E*<sub>TP</sub> corrosion is rapid and uniform.

<sup>b</sup>*E*<sub>p</sub> is the potential above which pitting (severe localized corrosion) can occur. It is independent of scan rate. *E*<sub>n</sub> is the potential at which pitting is first noticed in an anodic polarization curve. Higher *E*<sub>n</sub> values are indicative of longer times needed to initiate pitting at a given scan rate.

<sup>c</sup>Duplicates not run.

<sup>d</sup>Note : Total protection occurs when *E*<sub>TP</sub>=*E*<sub>p</sub>, *E*<sub>p</sub> ≥ -100mV indicates protection and *E*<sub>p</sub> > -300mV indicates severe pitting corrosion unlikely. If *E*<sub>n</sub> > 500mV, pit initiation is unlikely (All potentials versus SCE). 95% CL=±45mV for *E*<sub>TP</sub> values ; 95% CL=±71mV for other values.

속도(1/*R*<sub>p</sub>)는 3.0μV/cm<sup>2</sup>(*R*<sub>p</sub>=3.3×10<sup>5</sup>Ωcm<sup>2</sup>)였으며, 그 철근에는 부식이 전혀 생기지 않았다고 한다.

필자<sup>22)</sup>는 천연해수중에 6개월간 침지한 철근콘크리트의 시료에 대해서 15mV/min의 주사속도로 *E*<sub>cor</sub>에서 철근을 음분극시켜서 분극곡선을 측정하였다. 이 음분극곡선(*E*-log*i*곡선)은 Fig. 4와 같이 타펠직선부가 길게 나타났으므로 *E*<sub>cor</sub>에서의 철근의 부식속도를 타펠외삽법(Tafel extrapolation)에 의해서 구하였다. 이 연구시료는 Fig. 5와 같으며, 모래, 시멘트 및 물의 비율이 2 : 1 : 0.45이고 철근의 콘크리트 피복두께(*T*)는 1~5cm이다. 또 각 시료에서 A계열은 하천모래와 수돗물로, B계열은 바닷모래와 바닷물로 만들었고, C와 D계열은 바닷모래와 CrO<sub>3</sub>를 0.3%(w)와 3.5%(w)를 첨가한 바닷물로, E와 F계열은 바닷모래와 NaNO<sub>2</sub>를 0.3%

(w)와 3.5%(w)\*를 첨가한 바닷물로 만들었다.

Fig. 6은 이 연구에서 얻은 각 시료의 콘크리트 피복두께에 대한 철근의 자연부식전위의 관계이고, Fig. 7은 외부분극곡선에서 타펠외삽법으로 구한 철근의 부식속도(전류밀도)와 콘크리트 피복두께의 관계이다. 이 두 그림을 보면 자연부식전위와 부식속도는 콘크리트 피복두께 3cm이하에서 많이 변하고 그 이상에서는 거의 일정하다.

Fig. 8은 Fig. 6과 7등의 자료에 의해서 그린 철근의 자연부식전위와 그 부식속도의 관계이다. 이 그림을 보면 철근의 자연부식전위와 그 부식속도간에는 반비례의 관계가 있으며, 어느 시료에 대해서도 자연부식전위가 -0.3V(SCE)이상이 되

[NaCl]/[NaNO<sub>2</sub>]의 중량비로 1이고, 볼비로 1.18이며, [Cl<sup>-</sup>]/[NO<sub>2</sub><sup>-</sup>]의 중량비로 0.9이다.

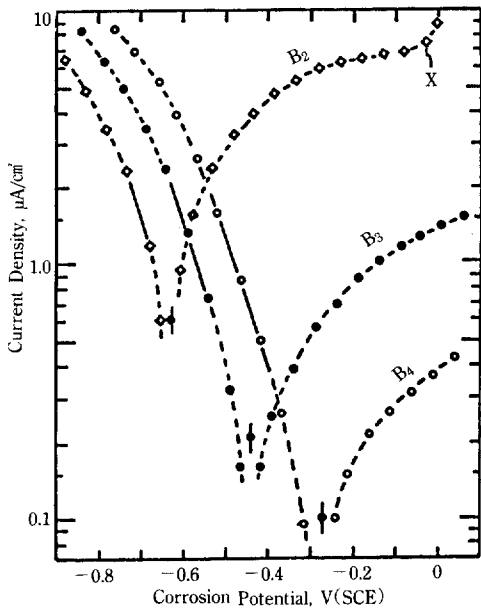


Fig. 4. Polarization curves of the reinforced steels after the concrete immersed seawater for 6 months. Scan rate was 15mV/min.

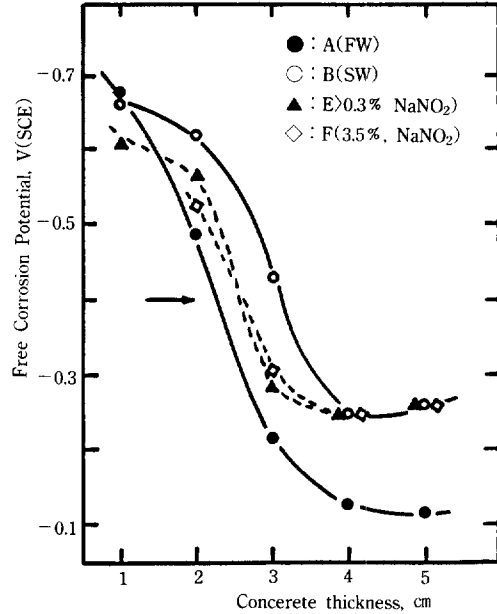


Fig. 6. The relations of the free corrosion potentials of the reinforced steels to the concrete thickness after the concrete immersed seawater for 6 months.

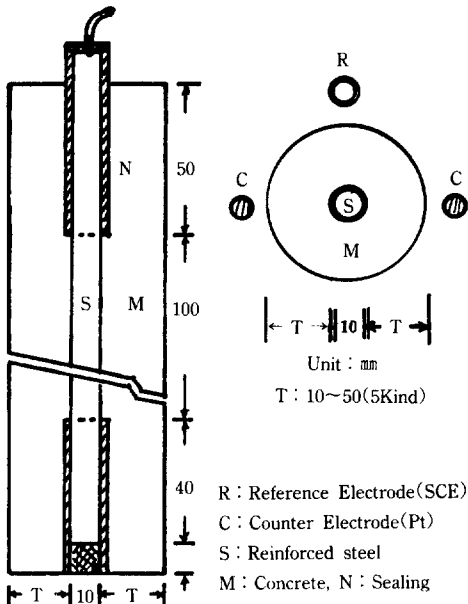


Fig. 5. Cross sectional views of the test piece of the reinforced concrete.

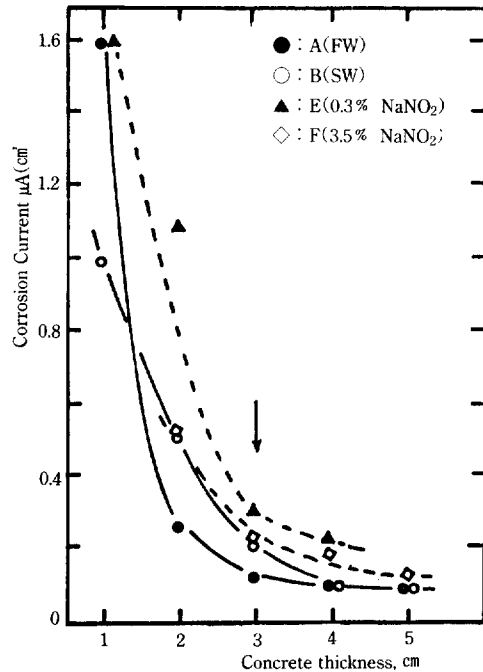


Fig. 7. The relations of the corrosion current densities of the reinforced steels to the concrete thickness after the concrete immersed seawater for 6 months.



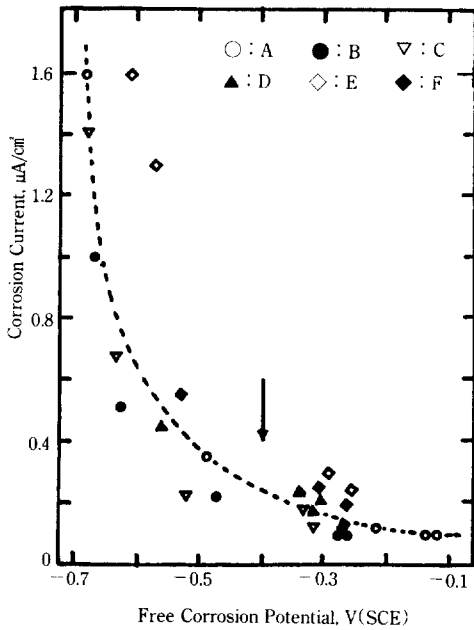


Fig. 8. The relations of the corrosion current densities to the free corrosion potentials of the reinforced steels after the concrete immersed in seawater for 6 months.

면 그 시료중의 철근의 부식속도는 거의 일정한 낮은 값으로 되고, Berke의 연구결과와 거의 일치한다.

이 연구에서 콘크리트에 첨가한  $\text{NaNO}_2$ 와  $\text{CrO}_3$ 의 방식제 효능은 명확하게 나타나지 않았다. 그러나 이 측정은 해수에 침지한지 불과 반년후의 시료에 대한 것이므로 장기간에 걸쳐서 계속 조사하여야 결론이 날 것 같다.

## 6. 제 언(提言)

전술한 바와 같이 앞으로는 육해상을 막론하고 철근콘크리트 구조물을 더욱 많이 건설하여야 하나 양질의 골재부족으로 그들에는 많은 염분이 함유되지 않을 수 없다. 또 이 콘크리트에 염분이 많이 함유되면 그 염해가 심각하다. 예를 들면 일본(日本)은 1965년의 동경올림픽을 대비해서

건설한 대형 철근콘크리트 구조물중 바닥모래를 사용한 일부 구조물에서 심각한 후유증이 건설 10여년후부터 나타났고, 더욱 심한 것은 오기나와의 세계해양박람회 때 건설한 구조물에서 나타났다. 또 미국에서도 초장대 교량인 플로리다 주의 Seven Miles Bridge 등의 많은 구조물에서 염해에 시달리고 있다. 그러므로 선진제국에서는 이 염해에 대처해서 이미 1960년대부터 연구가 시작되어 상당한 성과를 올리고 있으며, 우리나라에서도 1991년부터 이에 관심을 가지기 시작하였다.

필자는 1980년부터 철근콘크리트의 염해에 대해서 관심을 가지기 시작하였고, 그 동안 학술강연<sup>23~24)</sup>과 저서<sup>25)</sup>를 통해서 이 연구의 필요성을 강조하여 왔으나 그에 대한 호응이 거의 없었다. 그러므로 필자의 연구실에서는 1990년부터 직접 이 연구<sup>22)</sup>에 착수하였다.

철근콘크리트의 염해방지는 한 두 사람이 1~2년간의 연구로서 큰 성과를 올릴 수 있는 것이 아니라, 많은 연구자에 의해서 다년간(적어도 10여년간) 계속해서 연구될 때 비로소 실용가능한 자료를 얻을 수 있다. 그러므로 필자는 이 연구에 방식관계자 뿐만 아니라 토목·건축관계의 많은 사람들까지 동참하여야 우리나라도 선진제국과 같이 앞으로 닥칠 심각한 철근콘크리트의 염해 문제에 대처할 수 있다고 제언하며, 불비한 본고(本稿)가 이 분위기의 확산에 자극제가 되기를 기원한다.

## 참 고 문 헌

1. 田大熙·姜鐘鎬：韓國腐蝕學會誌, **20**, 3, 192 (1991)
2. 森·大即·下澤：日本セメント技術年報, **35** (78) 341(1981)
3. 岸谷孝一：防食技術, **24**, 3, 137(1975)
4. 朝鮮日報, 1991年 6月28日 5版 23面
5. P. Schiessl : Corrosion of Steel in Concrete,

- Chapman and Hall, 75(1988)
6. 増子 昇：防食 マニュアル, 日本規格協會, 149 (1984)
  7. 上藤 短弘：防食技術, **33**, 462(1984)
  8. International Lead and Zinc Research Organization : Galvanized Reinforcement for Concrete, Nov. 1970.
  9. R. J. Craig · L. E. Wood : Highway Research Record, No. 328(1970)
  10. K. W. J. Treadaway : D. Sc. Diss., University of Galford(1966)
  11. K. W. J. Treadaway · A. D. Russel : Highways and Public Works, **36**, Sept. 40(1968)
  12. M. G. Arber · H. E. Vivian : Australian J. Applied Science, **12**, 339, 436(1961)
  13. A. M. Rosenberg · J. M. Gaidis · T. G. Kossivas · R.W. Previte : ASTM, STP 629, 89~99(1977)
  14. Y. P. Virmani · K. C. Clear · T. J. Pasko : FHWA RD-83-012, Sept. 1983
  15. N. S. Berke · T. G. Weil : Second International Conference on Performance of Concrete in Marine Environment. Supplementary papers 3(1988)
  16. T. Tomozawa · Y. Masuda · H. Tanaka · I. Fukushima · M. Takakura · T. Hori · S. Higashi : Nihon Architecture Society, Oct. 1987.
  17. S. Nishibayashi · S. Hideshima · S. Negami · M. Takada : Performance of Concrete in Marine Environment, SP 109, American Concrete Institute, 481(1988)
  18. A. M. Rosenberg · J. M. Gaidis · T. G. Kossivas · R. W. Previte : ASTM STP, 629, 89~99 (1977)
  19. T. C. Powers · H. H. Steinour : Journal of the American Concrete Institute, **51**, 6, 497, 785 (1955)
  20. N. S. Berke : ASTM STP 906, 78~91(1986)
  21. N. S. Berke : Corrosion/87 Symposium on Corrosion of Metals in Concrete, NACE, 134~144(1987)
  22. 田大熙 · 文慶萬 · 白泰實 · 姜鐘鎬 : 韓國腐蝕學會誌, **21**, 1, 3~11 (1992)
  23. 田大熙 : 韓國腐蝕學會 1985年春季學術發表大會 特別講演
  24. 田大熙 : 韓國腐蝕學會 第8回 腐蝕 및 防蝕 세미나(1985)
  25. 田大熙 : 實用防蝕工學 大和出版社, 211~250 (1990)