

## 콘크리트중의 철근부식에 미치는 인히비타의 영향

김 제 경\* · 김 광 근\*\* · 문 경 만\*\*\*

### The Effect of inhibitors affecting to the reinforced steel corrosion in concrete

J. K. Kim\* · K. G. Kim\*\* · K.M. Moon\*\*\*

#### <목 차>

##### Abstract

- |              |              |
|--------------|--------------|
| 1. 서론        | 3. 실험결과 및 고찰 |
| 2. 시험편과 실험방법 | 4. 결론        |
| 2-1. 시험편     | ※ 참고문헌       |
| 2-2. 실험방법    |              |

#### Abstract

There are many kinds of the protection methods from corrosion in concrete. Here are discussed the methods to protect the steel bar by the increasing cover thickness and the intermixing the corrosion inhibitors based on calcium nitrite or calcium nitrite. And the several electrochemical techniques to analyze the corrosion of steel bar have been used. In this paper, It is mainly illustrated to analyze the corrosion in concrete by AC Impedance. As the corrosion environment, Immersing in 3%NaCl solutions and Drying in atmosphere, Which is 8 hours and 16 hours, was conducted for 80 days.

\* 일본동경공업대학 금속공학과 박사과정

\*\* 한국건설방식기술연구소

\*\*\* 한국해양대학교 이공대학 재료공학과 교수

## 1. 서 론

산업사회의 급격한 발전과 함께 철근 콘크리트구조물의 사용이 급격히 증가하고 있는 추세에 있다. 그리고 이들의 철근 콘크리트구조물들은 육상의 주택과 대형 빌딩 뿐만 아니라 임해지대나 해상에서도 다양한 용도로 사용되어지고 있다. 최근들어 환경공해의 하나인 대기오염의 증가는 철근 콘크리트의 열화를 가속화시키며 더욱이 콘크리트구조물의 수요가 급격히 증대함에 따라 양질의 하천모래가 고갈되어 해사의 사용이 점차 증대하게 되고 동시에 이들 해사(海砂)의 사용에 의한 철근 콘크리트중의 철근 부식문제도 결코 경시 할 수 없는 사안으로 등장하게 되었다. 또한 철근 콘크리트 구조물이 오염된 해수에서 사용되어 질 경우의 철근의 부식 가속화 현상도 철근 콘크리트 구조물의 장기적인 안전사고의 사전 예방차원에서 검토되어야 할 문제라고 사료된다. 이와같이 주변환경에 의한 철근의 부식은 여러 가지 원인이 있겠으나 일반적으로 물리적 열화와 화학적 열화에 의해서 콘크리트의 균열이 발생하게 되고 이 균열된 미세공간을 통하여 수분과 산소 및 각종 음이온( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $S^{2-}$ )이 침입하여 콘크리트 내부의 철근의 부동태피막을 파괴하게 된다. 그리고 이들의 음이온 중에서 부동태피막 파괴에 가장 활성인 음이온은 염소이온으로 알려져 있다.<sup>1)</sup> 그리고 날로 심화되고 있는 대기오염과 양질의 하천모래 고갈로 인한 해사 사용의 증대 및 해수 오염 등에 의한 콘크리트 구조물 내부의 철근의 부식을 억제하기 위해서 콘크리트의 피복두께 증가법, 철근에 아연이나 에폭시 수지 피복법, 콘크리트 중의 철근을 음극방식 시키는 법, 철근 콘크리트 표면에 합성수지를 침투시키거나 피복하는 법 등의 여러 가지 방법이 있다.<sup>2)</sup> 본 연구에서는 상기한 방법외에 콘크리트에 부식억제제를 첨가했을 경우 콘크리트속의 철근의 부식에 미치는 인히비타 효과 및 피복두께의 변수에 대해서 전기 화학적인 방법으로 연구 고찰하여 보았다.

## 2. 시험편과 실험방법

### 2-1. 시험편

본 연구에서 사용한 시험편은 블록타일의 볼드에 모르탈을 주입하여 제작하였다. 그리고 실제 모형도는 Fig. 1과 같다. Fig. 1에서 알 수 있듯이 철근은 직경 15mm, 길이 150mm의 강봉을 사용하였고 그 상하단은 열수축튜브와 에폭시로 피복하고 그 중간 부분에  $9cm^2$ 의 면적만을 노출시켰다.

그리고 콘크리트 피복두께를 5, 10, 20, 40mm로 하여 철근을 배치시킨 후 모르탈을 타설하였다. 시멘트는 보통 사용되는 포틀랜드 시멘트이고 그 혼합비는  $W/C=0.6$  이다.

인히비타의 종류는 칼슘 나이트라이트가 30%함유된 A type과 칼슘 나이트라이트가

30%함유된 B type의 방청제이다. 그리고 그 혼합량은  $0.7 \text{ l/m}^3$ 과  $20 \text{ l/m}^3$ 으로 각각 첨가하여 공시체를 만든 후 27일 양생후 탈형한 것을 실험에 사용하였다.

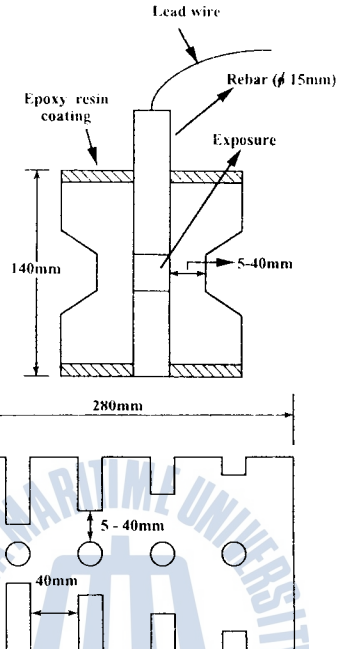


Fig. 1 The Appearance of Specimen

## 2-2 실험방법

본 연구에서의 부식환경으로는 3% NaCl용액을 사용하였다. 그리고 각각의 공시체에 대해서 침지시간에 따라 AC Impedance를 측정하였으며 AC Impedance의 주파수는 100KHz부터 1mHz까지의 범위이다. 그리고 부식억제제의 특성 즉 양극 인히비타 혹은 음극 인히비타의 작용을 알기 위해 pH 12.5의 용액에 두 종류의 인히비타를 각각 첨가한 용액을 만든 후 이 용액에 철근을 침지하여 음분극 및 양분극 곡선을 측정하였다. 먼저 음분극 곡선을 전류밀도  $300 \text{ mA/cm}^2$  측정 후 정지하여 부식전위가 안정된 후 다시 양분극 곡선을 측정하였으며 이때의 양분극 전위는 +1.0V까지 측정하였다. 그리고 같은 조건의 용액에서 철근의 부식전위의 변화를 측정하였다. 본 실험에 사용된 실험장치의 개요는 Fig. 2와 같다.

## 3. 실험결과 및 고찰

일반적으로 철근의 부식은 콘크리트 내부의 높은 pH로 인한 견고한 부동태 피막이 염해 분위기 속에서 파괴됨으로서 그 부분이 아노드로 되어 부식되어 진다고 알려져 있다.<sup>3)</sup> 본 연구에서는 철근 콘크리트 피복두께의 변수와 인히비터를 첨가했을 때의 부식억제 효과를

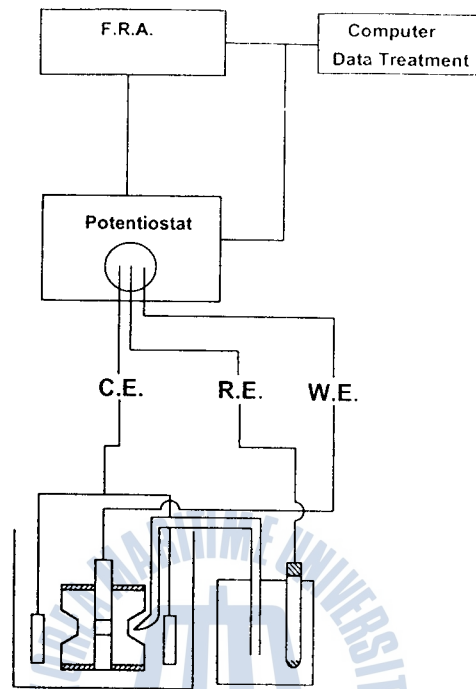
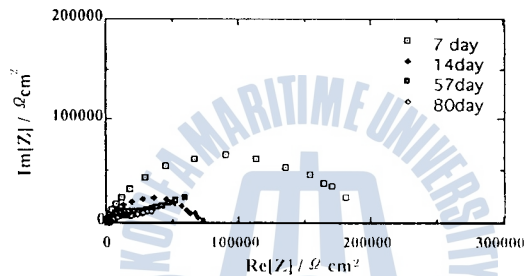


Fig. 2 Experimental apparatus

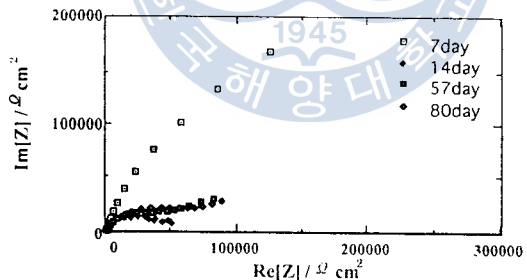
전기화학적 방법으로 고찰하였다. 따라서 인히비타를 첨가한 두 종류의 공시체와 인히비타를 첨가하지 않은 공시체의 경우에 대해서 먼저 임피던스 특성에 의해서 인히비타의 효과를 비교 고찰하여 보았다.

Fig. 3의 a)는 인히비타를 첨가하지 않은 피복두께 5mm의 공시체에 대해서 침지시간에 따른 cole-cole plots의 변화를 보여주고 있다. 그림에서 알수 있듯이 침지초기 7일째에는 높은 임피던스 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그러나 침지시간이 길어짐에 따라 임피던스 값은 점차로 작아지고 더욱이 침지 57일과 80일째의 경우에는 반원의 형태가 변화하여 직선의 형태가 나타나고 있음을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 침지초기에는 공시체 내부를 향한 염소이온과 수분 및 용존산소의 확산이 원활하지 못하여 철근콘크리트 내부의 철근은 높은 pH값에 의해 부동태 상태에 있으므로 높은 임피던스값을 나타낸다고 사료되어 진다. 그러나 침지시간이 경과함에 따라 염소이온과 수분 및 용존산소의 확산에 의해서 콘크리트 피복 자체의 전도도의 증가 및 철근 피막의 염소이온에 의한 파괴로 저항분극의 감소에 기인하는 것으로 사료되어 진다. 그리고 침지 57일과 80일째는 저주파수 영역에서 직선의 형태를 나타내고 있음은, 일반적으로 저주파수 영역에서 나타나는 Warburg의 임피던스라고 사료되어 진다.

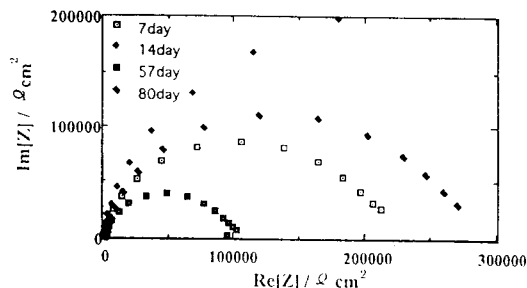
이러한 Warbug의 임피던스는 염소이온의 확산에 의한 부동태피막이 파괴되면 부식의 지배가 물과 용존산소의 확산에 의해 지배되고 있음을 나타내고 있다고 사료되어 진다.<sup>4)5)6)7)</sup> 그리고 Fig. 3의 b)는 인히비터 A type을 첨가하였을 경우의 cole-cole plots이다. 그림에서 알수 있듯이 침지시간과 임피던스의 값이 일정한 비례관계가 성립되지 않고 있음을 알수 있다. 즉 침지 7일째의 경우가 저주파영역에서 직선의 양상을 띄고 있으며, 침지 14일째는 적은 값의 임피던스값을 나타내고 있다. 그리고 57일과 80일의 경우에는 인히비터를 첨가하지 않은 경우와 같은 양상을 보이고 있음을 알 수 있다. 따라서 A type의 임피던스는 철근의 표면에 치밀한 피막을 형성하는 작용보다는 수분과 용존산소 등의 확산을 억제하는 기능이 지배적인 것으로 사료된다. Fig. 3의 c)는 B type의 인히비타를



(a) The Variation of a cole-cole plots for 80days in the case intermixed no inhibitors



(b) The Variation of a cole-cole plots for 80days in the case intermixed A type inhibitors



(c) The Variation of a cole-cole plots for 80days in the case intermixed B type inhibitors

Fig. 3 The Comparison a cole-cole plots of no inhibitors with intermixed corrosion inhibitors

첨가했을 경우인 cole-cole plots의 변화를 보여주고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 침지일자의 증가에 따라서 임피던스값은 점진적으로 증가하는 경향을 보여주고 있다. 따라서 B type 인히비타는 철근의 표면에 치밀한 산화피막을 형성하는 작용이 침지시간의 경과 함께 증대하고 있음을 알 수 있다.<sup>8)9)</sup> 이상의 실험결과에서 알 수 있듯이 인히비타를 첨가했을 경우와 첨가하지 않았을 경우 및 첨가했을 경우의 임피던스 변화 양상에 대하여 고찰하여 보았다. 그러나 단순히 임피던스 값의 변화만으로 인히비타의 양분극 혹은 음분극 작용이 지배적이라고 말할 수는 없다고 사료된다. 그리고 인히비타의 첨가유무와 피복두께를 시켰을 경우 침지시간에 따른 임피던스 값의 변화를 고찰하여 보았다.

Fig. 4는 피복두께5mm의 경우 침지시간에 따른 임피던스의 변화 추이를 나타내고 있다. 침지 5일후의 임피던스 값은 인히비타 첨가 유무에 관계없이 급격히 떨어지는 양상을 보였다. 그리고 침지시간의 경과에 따라서 인히비타를 첨가한 경우가 무첨가보다 임피던스 값이 크다는 사실을 알 수 있었고 B type 인히비타가 A type보다 임피던스 값이 높다는 사실도 알 수 있었다.

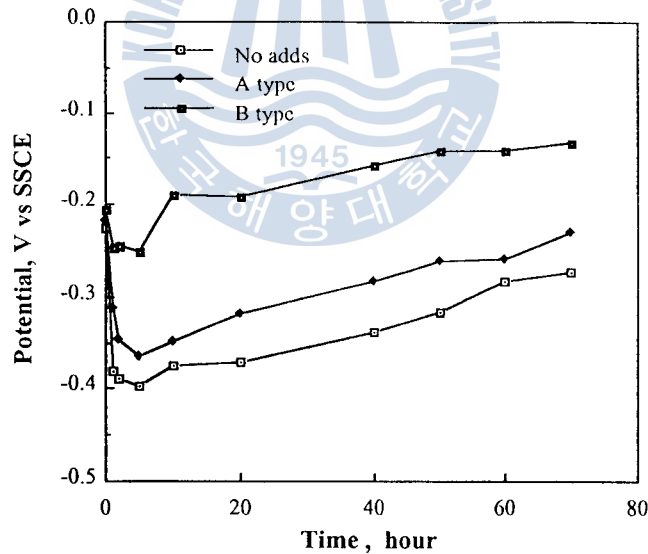


Fig. 4 The Variation of Corrosion Potential in the No addition solution, A type inhibitor, B type inhibitor for 70hours

Fig. 5는 피복두께 10mm의 경우를 나타내고 있다. B type 인히비터 첨가의 경우 임피던스 값은 5mm의 피복두께의 경우와 마찬가지로 임피던스 값이 가장 크다는 사실을 알 수 있었으나 A type 인히비터의 경우에는 오히려 무첨가 보다 임피던스 값이 적다는 사실을 알 수 있었다.

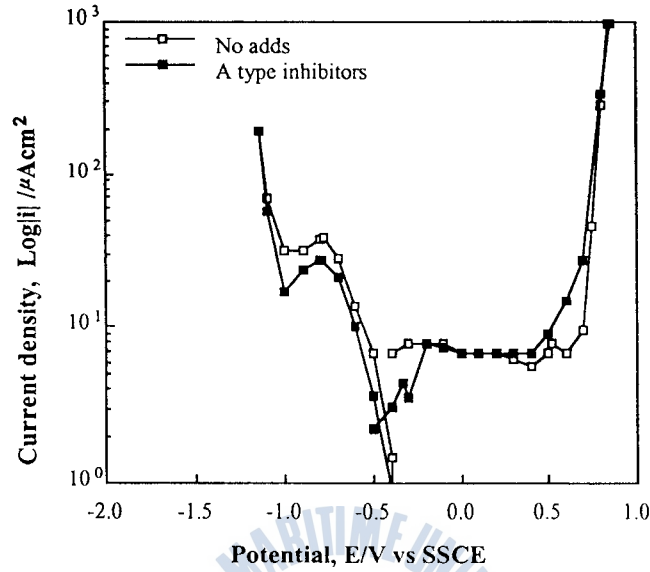


Fig.5 The Polarization curves in the A type inhibitors

Fig. 6은 피복두께 20mm의 경우의 임피던스 값의 변화이다. B type 인히비터의 경우 임피던스값이 가장 높고 무첨가의 경우가 가장 적다는 사실을 알수 있었다.

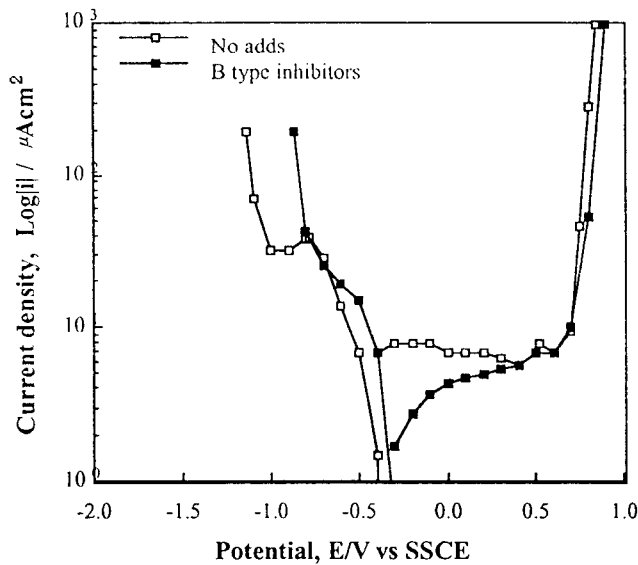


Fig. 6 The Polarization curves in the B type inhibitors

Fig. 7은 피복두께 40mm의 경우에 나타나는 임피던스의 변화값을 보여주고 있다. 역시 B type 인히비타가 가장 높은 임피던스값을 보여주고 있으며 무첨가의 경우가 가장 낮은 값을 나타내었다. 이상의 결과에서 인히비타의 첨가는 무첨가보다 비교적 높은 임피던스값을 나타내었으며 인히비터 B type이 가장 높았으며 A type 인히비터는 B type보다 적은 임피던스값을 나타내었고 피복두께10mm의 경우에는 오히려 무첨가보다 적은 경우도 있었다. 따라서 A type 인히비터는 철근표면의 피막형성에 의한 부식억제 작용이 B type보다는 크지 않다는 사실을 알 수 있었다. 그런데 Gonzalez등<sup>10)</sup>에 의하면 임피던스값에 의하여 철근 콘크리트내부의 철근의 부식정도를 평가 할 수 있다고 하며 임피던스값을 제시하고 있다. Table 1은 지금까지 피복두께의 변수에 의하여 침지시간 80일후의 임피던스값을 구하여 Gonzalez 등에 의한 값과 비교하여 나타내고 있다.

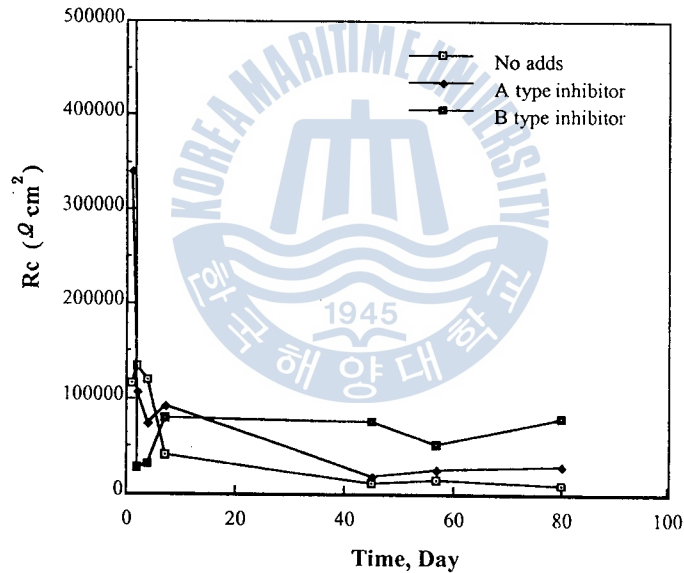


Fig. 7 The variation of Rc in the cover thickness 5mm



Table 1에 의하면 인히비타를 첨가하지 않은 경우 피복두께 5mm의 경우 임피던스 값은  $9.1k\Omega cm^2$ 이며 이 값은 Gonzalez등이 제시한  $40k\Omega cm^2$ 보다 작으므로 심하게 부식되는 영역에 있다고 사료된다.

Table 1. The comparison corrosion resistance data in this experiment with Gonzalezs'

Kindness of concrete	Rc of rebar from the concrete cover thickness after 80days				The standards by Gonzalez	Valuation from Gonzalez's data	Conclusion in this experiment
	5mm	10mm	20mm	40mm			
The case of No Inhibitors intermixed in concrete	$9.1k\Omega cm^2$	$38k\Omega cm^2$	$50k\Omega cm^2$	$37k\Omega cm^2$	$\leq 40k\Omega cm^2$	corrosioned bitterly	corrosioned bitterly in the all rebars
The case of A type Inhibitors intermixed in concrete	$30k\Omega cm^2$	$24k\Omega cm^2$	$109k\Omega cm^2$	$52k\Omega cm^2$	$40\sim 60k\Omega cm^2$	corrosioned partially	corrosioned partially
The case of B type Inhibitors intermixed in concrete	$83k\Omega cm^2$	$106k\Omega cm^2$	$112k\Omega cm^2$	$122k\Omega cm^2$	$\geq 60k\Omega cm^2$	No corrosioned	No corrosioned in the all rebars

피복두께 10mm, 20mm, 40mm의 경우 임피던스 값이 일정한 비례관계는 없으나 부식에 대해 안정영역이라고 할 수는 없다. 일반적으로 해수중에서의 콘크리트의 피복두께는 45mm이상으로 하고 규정하고 있으므로 이를 뒷받침 해주고 있다. 한편 A type 인히비타를 첨가했을 경우에는 피복두께 5mm에서  $30k\Omega cm^2$ , 10mm에서  $24k\Omega cm^2$ 로 부식영역에 있으며 20mm,40mm에서는 거의 안정영역에 있다고 할 수 있다. 그리고 B type의 인히비타를 첨가했을 경우 5mm에서 40mm까지 전 피복두께에서 모두 안정영역에 있다는 사실을 알 수 있다. 따라서 본 실험의 결과에 의하면 B type의 인히비타가 가장 부식억제 효과가 있다고 사료되어 진다. 그러나 단순히 임피던스 값만으로 부식억제 효과가 있다고 하더라도, 구조물의 인장, 압축응력 또는 해사의 염소이온 영향, 타설시의 W/C 영향 등의 변수에 대해서는 향후 계속적인 연구가 요망되어 진다. 지금까지 인히비타 첨가 유무에 의한 임피던스 값을 측정하였으나 이들의 인히비타가 양극, 혹은 음극 인히비타 중 어떤 역할이 지배하고 있는지에 대해서 고찰할 필요가 있다고 사료되어 진다. 따라서 이들 시험편에 대해서 분극곡선을 측정함으로써 개괄적인 경향을 알 수 있다고 생각된다. 그리고 분극곡선의 측정에는 공시체 자체를 용액에 침지한 상태로 분극곡선을 측정할 수도 있겠으나 공시체 자체의 분극곡선에는 콘크리트 피복에 의한 저항분극이 인가 전류밀도의 증가와 함께 거의 직선적으로 증가하는 경향이 있어 인히비타의 역할과 pH12.5의 용액과 인히비타를 적당량 첨가한 용액을 만든 후 각각의 용액에서 철근 시험편을 침지하고 분극곡선을 측정하여 보았다. 분극곡선의 측정은 음극영역으로 300mA까지 음분극 시킨 후 전위가 안정된 후 다시 +1.0V까지 양분극시켰다.

Fig. 8은 pH12.5의 용액에서 측정한 양극과 음분극 곡선이다. 인히비타를 첨가한 경우와

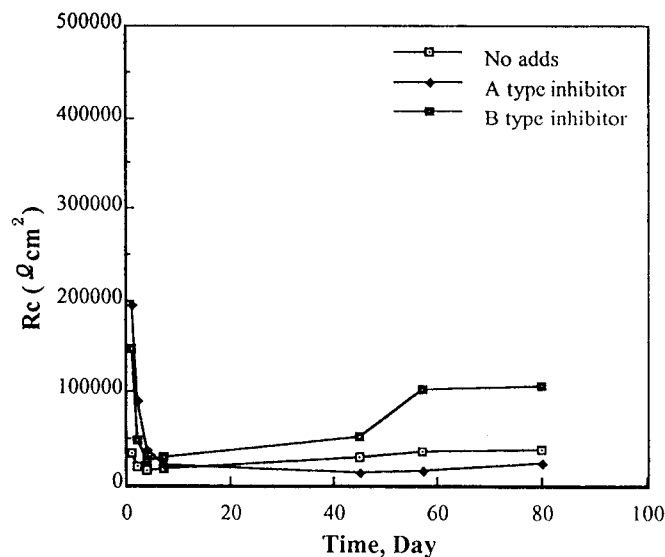


Fig. 8 The variation of  $R_c$  in the cover thickness 5mm

첨가하지 않은 경우의 양극분극곡선의 경우에는 부동태 피막의 유지전류밀도가 거의 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그러나 음극분극곡선의 경우에는 A type 인히비타를 첨가한 경우가 무첨가의 경우보다 비교적 분극정도가 큰 경향을 보여주고 있음을 알 수 있다. 따라서 A type 인히비타는 임피던스 값의 측정에서도(Fig.3참조) 무첨가와 큰 변화를 보이지 않았음을 고려할 때 양극보다는 음극 인히비타로서의 기능을 가지고 있다고 사료된다.

Fig. 9는 인히비타 B type을 첨가 했을 경우의 분극 곡선변화를 무첨가 했을 경우와 비교하여 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 양극분극곡선에서 B type 인히비타의 첨가는 무첨가에 비해서 양극분극이 증대하고 있음을 알 수 있다.

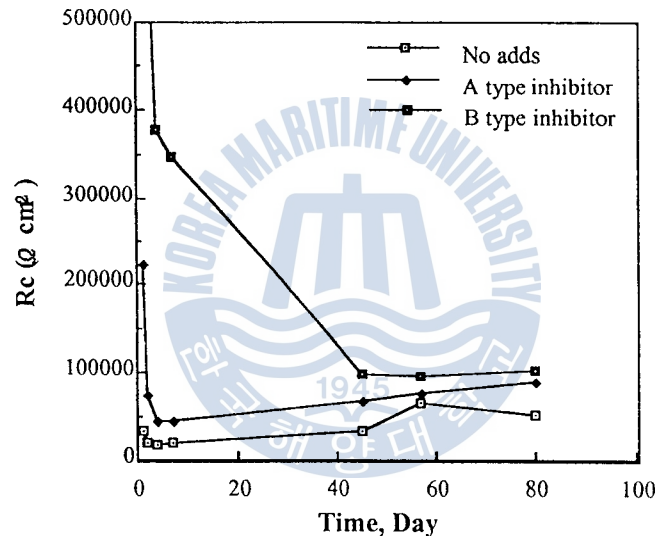


Fig. 9 The variation of Rc in the cover thickness 20mm

그러나 음극분극 곡선에서는 오히려 인히비타 첨가의 경우가 무첨가보다 음분극이 감소되고 있음을 알 수 있다. 결국 B type 인히비타는 Fig. 3에서도 임피던스 값이 증대한 실험결과와 함께 고려해 볼 때 양극 인히비타의 기능을 가지고 있다고 사료된다.<sup>11)</sup>

Fig. 10은 인히비타 첨가 유무의 각각의 용액에서 침지시간의 변화에 따른 부식전위의 변화를 나타내고 있다. 침지초기에는 급격히 비방향으로 이행하였으나 시간의 경과와 함께 부식전위는 점차 귀방향으로 변화하고 있음을 알 수 있다. 그리고 그림에서 알 수 있듯이 B type 인히비타가 가장 귀전위 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 일본 콘크리트의 공동 연구 보고서<sup>12)</sup>에 의하면 측정된 자연전위가 -200mv(SCE)이상이면 부식되지 않은 것으로 보고하고 있다. 따라서 Fig. 10에 의하면 B type 인히비타의 경우에는 안정영역에 있다고 할 수 있으나 A type과 무첨가의 경우에는 안정영역에 있다고 할 수 있으나 A type과

무첨가의 경우에는 부식영역에 있다고 사료된다. 그러나 콘크리트의 피복이 없는 상태이므로 Fig. 10의 결과만으로 단정하기는 어려울 것으로 사료된다.

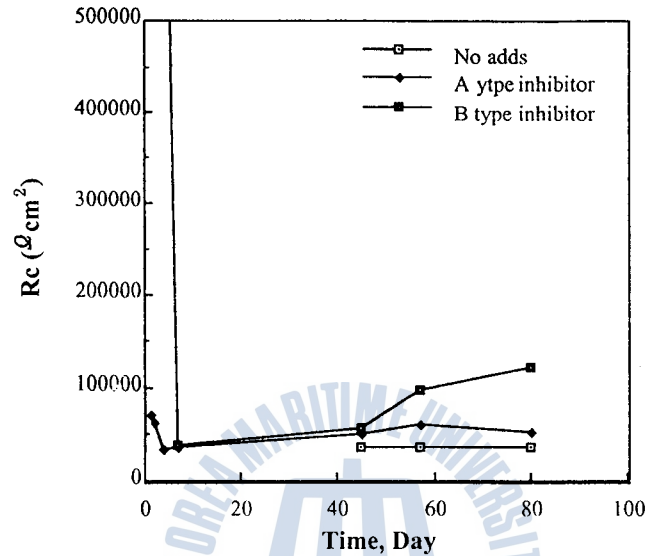


Fig. 10 The variation of Rc in the cover thickness 40mm

#### 4. 결 론

지금까지 철근 콘크리트의 피복두께를 변화시키면서 인히비터를 첨가 했을 경우의 부식 억제 효과와 인히비터의 역할에 대해서 고찰한 결과 다음과 같은 사실을 알 수 있었다.

- 1) 인히비터의 첨가는 무첨가에 비해서 방지효과가 있다고 사료된다.
- 2) A type 인히비터는 철근 콘크리트의 두께가 일정 이상이 되었을 때(본 실험의 경우 20mm이상)효과가 있음을 알 수 있었다.
- 3) B type의 인히비터는 5mm의 피복두께에서도 방지효과가 있음을 알 수 있었다.
- 4) A type 인히비터는 음극분극을 증대시키는 음극 인히비터이며 B type 인히비터는 양극분극을 증대시키는 양극 인히비터임을 알 수 있었다.
- 5) 인히비터의 효과는 염분의 영향, 구조물의 압축, 인장 응력의 영향, W/C의 영향 등에 의해서 향후 연구의 필요성이 있다고 사료된다.

참 고 문 헌

- 1) S. Goto, M. Daimon : Ion Diffusion in Cement Paste, Proc 8th Int'l Cong. Chem. Cement, Rio de Janeiro 1986, Vol. VI, pp.405-409 (1986)
- 2) 増子 昇 : 防食技術マニコアル, 日本規格協會, 149 (1984)
- 3) 小林一輔, 白木毫司, 河合研究室 : 炭酸化によって引き起こされるコンクリート中の鹽化物, 硫黄化合物およびアルカリ化合物の移動と濃縮, 콘크리트工學論文集, 7, pp.69-82 (1990)
- 4) K. Matsuoka, T. oka, H. Kihira, S. Ito, "Corrosion of Steel in Concrete(1)" Proc. of JSCE meeting, p.267 (1985)
- 5) J. L. Dawson, L. M. Callow, et al "Electrochemical Impedance Measurements Applied to the Corrosion of Reinforcing Steel in Concrete" CORROSION/78, Paper No.125, NACE Houston, p.125 (1978)
- 6) D. G. John, P. C. Searson, J. L. Dawson, "Use of AC Impedance Technique in Studies on Steel in Concrete in Immersed Condition "Br. Corrosion J., Vol. 16, No. 2, p.102 (1981)
- 7) 小林豊治 : 콘크리트中の鋼材の腐食機構, 콘크리트工學, Vol. 19. No. 3, p.26, March, (1981)
- 8) P. Lay, P. F. Lacorence, et al., "An AC Impedance Study of Steel in Concrete", J. of Applied Electrochemistry, p.755 (1985)
- 9) Rosen, A. M., Gaidis, J. M. , Kossivas, T. G. : and Previte, R. W., "Corrosion Inhibitor Formulated with Calcium Nitrite for use in Reinforced Concrete" Chloride Corrosion of steel in concrete, STP629, ASTM, p.89-99 (1977)
- 10) Feliu, S., Gonzalez, J. A., Andrade, Co and Feliu, V : On-site Determination of the Polarization Resistance in a Reinforced Concrete Beam Corrosion Engineering, Vol. 44, No. 10, p.761-765 (1988)
- 11) Berke, N. S., "Effects of Calcium Nitrite and Mix Design on the Corrosion Resistance of Steel in Concrete(Part2.Long-term)", Corrosion of Metals in Concrete, Proceedings of Corrosion /87 Symposium : National Association of Corrosion Engineerings, p.134-144 (1987)

