

콘크리트 환경에서 ZnO의 철근 부식 억제에 관한 연구

하태현*, 배정효, 이현구, 김대경, 하윤철
한국전기연구원

Studies on the influence of zinc oxide as an inhibitor for the corrosion of mild steel in simulated concrete environments

Tae-Hyun Ha*, Jeong-Hyo Bae, Hyun-Goo Lee, Dae-Kyeong Kim, Yoon-Cheol Ha
Korea Electrotechnology Research Institute

Abstract - The effect of zinc oxide as an inhibitor for the corrosion of steel in concrete environment was studied by weight loss measurements, potential-time behaviour and anodic polarization technique. The salient features of the investigation were: in 100% OPC extracts, the passivity of steel was readily destroyed, however extracts containing various concentration of zinc oxide, the passivity of steel was maintained even in the presence of 30,000 ppm of chloride. Alkalinity of concrete was maintained by the addition of zinc oxide. The efficiency of the inhibitor was found to increase with increasing inhibitor concentration. Addition of zinc oxide in the range 3 to 4% by weight of cement was sufficient to protect the rebars.

1. 서 론

콘크리트내 철근의 부식은 pH 감소, 중성화 및 염화물 이온 침투 등과 같은 여러 가지 요인에 의하여 좌우된다. 이들 중 염화물이온 침투는 철근 콘크리트 구조물의 내구성을 저하시키는 데 중요한 역할을 담당한다. 이러한 부식문제를 해결하기 위하여 철근의 피복, 콘크리트의 피복, 전기방식 그리고 초가소성 및 부식억제제의 첨가와 같은 여러 가지 예방대책이 보고 되었다[1-5]. 부식억제제는 낮은 비율로 콘크리트에 첨가하거나 주입하는 혼화재료로써 콘크리트내에서 용해되지 않아야 하며, 불필요한 반응이나 물리적인 특성을 나쁘게 해서는 안 된다. 또한 다른 예방대책과 비교하여 경제성도 있어야 한다. 부식억제제는 양극반응이나 음극반응 그리고 양극과 음극반응 모두를 동시에 억제함으로써 부식속도에 영향을 준다. 부식억제제는 부식분야에 널리 사용되고 있지만 구조물이 노출된 여러 가지 환경 조건과 부식억제제에 의해 발생하는 콘크리트의 기계적, 물리적 그리고 화학적 특성에 영향을 미치기 때문에 콘크리트내 철근 부식을 제어하기 위하여 사용하는 데는 제약이 따랐다. 부식억제제는 염화물이온이 존재하는 콘크리트내의 철근 부식을 예방하기 위한 하나의 방법으로 제안되었다. 콘크리트내에서 산소가 음극반응에 작용한다면 염화물이온과 수산화이온의 결합으로 심각한 철근 부식을 발생시킬 수도 있다. Streicher는 부식억제제 이온의 염화물이온 흡착에 대한 연구를 수행하였다[6]. ASTM은 콘크리트용 혼화제의 사용에 대하여 규정하고 있다[7]. 부식억제제로써 아질산염(nitrite), 안식향산염(benzoate) 및 인산염(phosphate) 등이 연구되어 왔다[8,9]. Treadway와 Russel에 따르면 아질산나트륨과 대부분의 안식향산염은 콘크리트의 강도를 심각하게 저하시키므로 많은 양을 사용하는 것은 여전히 문제가 있다[10]. 지난 15년 동안 주로 아질산칼슘의 사용이 증가하여 왔으며, 철근 및 프리

스트레스 콘크리트 구조물의 보호용으로 인기를 얻고 있다. 그러나 부식억제제의 혼합물에 대해서는 상당한 논쟁이 있다[11, 12]. 염화제1주석은 단기간동안 부식억제제의 성능을 나타내지만 좋은 부식억제제라고 제안되어진 바는 없다. 아질산나트륨과 안식향나트륨을 사용하면 인장강도를 감소시켰다[13]. Monticelli 등은 콘크리트용 부식억제제로서 30 가지 이상의 화합물을 연구하였다 [14]. 또한 Hansson 등은 콘크리트내 부식억제제의 원리를 연구하였다[15, 16].

본 논문에서는 콘크리트 환경하에서 연강의 부식에 대한 억제제로서 ZnO의 영향을 전기화학적인 방법과 비전기화학적인 방법으로 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 재료

무게감량과 개로전위 측정을 위하여 길이 6[cm], 직경 0.6[cm]의 연강재 원형 철근을 사용하였다. 분극 측정용으로는 노출 면적 5.05[cm²]의 동일 직경의 원형 철근을 사용하였다. 전극은 연마, 탈지하고 증류수로 세정한 다음 건조시켰다. 모든 실험에는 2차 증류수를 사용하였다. 실험에 사용된 억제제는 화학 처리되지 않은 ZnO Gr grade이다. 본 연구 전반에 걸쳐 ASTM C-150-Type-I에 적합한 보통 포틀랜드 시멘트(OPC)를 사용하였다.

2.2 시멘트 준비

증류수 200[l]에 시멘트 100[g]을 혼합하였다. 시멘트와 물을 기계적으로 1시간 동안 뒤섞은 후 시멘트를 체로 걸렀다. 모든 실험은 30,000[ppm]의 염화물이온을 함유한 ZnO(2-5[%])가 첨가되거나 첨가되지 않은 시멘트를 가지고서 수행하였다.

2.3 pH 측정

교정된 pH 미터를 사용하여 순수한 OPC와 30,000[ppm]의 염화물이온과 함께 여러 농도의 ZnO가 첨가된 OPC의 알칼리도를 측정하였다. pH 측정은 초기와 90일간 노출 후에 행하였다. 초기와 90일간 노출 후의 pH 측정값은 표 1과 같다.

2.4 무게감량 측정

30,000[ppm]의 염화물이온을 함유한 ZnO를 첨가하고 첨가하지 않은 OPC의 실험 용액 200[ml]가 포함된 비커 속에 실험 시편 3개를 1조로 하여 유리막대에 묶은 후 삽입하였다. 무게감량 측정은 90일간 행하였다. 침지 기간 최종 단계에는 시편을 제거하고 흐르는 물에 철저히 세척하고 증류수로 세정한 다음 건조시켰다. 부식률은 무게감량으로 산정하였다.

표 1. 배합조건에 따른 pH 측정값

번호	배합 조건	pH 측정값	
		초기	90일후
1	순수 OPC	129	103
2	OPC + 30,000[ppm] Cl ⁻	128	10
3	OPC + 2% ZnO + 30,000[ppm] Cl ⁻	129~130	128
4	OPC + 3% ZnO + 30,000[ppm] Cl ⁻	129~130	128
5	OPC + 4% ZnO + 30,000[ppm] Cl ⁻	129~130	128
6	OPC + 5% ZnO + 30,000[ppm] Cl ⁻	129~130	128

2.5 개로전위 측정

여러 종류의 실험 용액내의 연강 시편의 개로전위는 각 용액내에의 시편을 연마하고 탈지시킨 후 약 30분 동안 측정하였다. 이 시간 동안 개로전위값들은 안정한 값에 도달하였다. 안정 상태의 전위값은 포화카로멜전극(SCE)과 매우 높은 입력임피던스를 가진 디지털 멀티미터를 사용하여 측정하였다. 개로전위 측정은 여러 종류의 실험 용액에 90일간 노출시킨 상태에서 모니터링하였다.

2.6 양극분극 실험

Potentiostat(Gamry Instruments, INC.)를 사용하여 양극분극 실험을 수행하였다. 작업전극(Working electrode)으로는 연강을, 보조전극(Auxiliary electrode)으로는 넓은 면적으로 작용하는 백금망사를, 그리고 기준전극(Reference electrode)은 포화카로멜전극을 사용하였다. 양극분극은 모든 실험조건에 대하여 -700[mV]~+400[mV] 범위에서 실험하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 pH 측정

표 1에서 보는 바와 같이 순수 OPC의 pH는 12.9였다. 염화물이온과 부식억제제가 첨가된 후 초기 pH는 12.8~13.0범위였다. 90일간의 노출 시간이 경과한 후 순수 OPC의 경우 pH값은 10.3으로 급격하게 변화하였다. 콘크리트 환경에 ZnO를 첨가한 것은 더 많은 양의 염화물이온이 존재하더라도 알칼리도에는 영향을 미치지 않았다.

3.2 부식률 산출

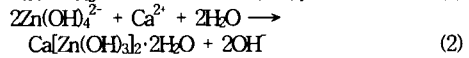
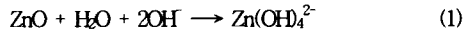
순수 OPC와 30,000[ppm]의 염화물이온이 존재하는 여러 농도의 ZnO가 함유된 OPC내의 연강의 무게감량 데이터를로부터 산출한 부식률값을 표 2에 나타내었다.

표 2. 배합조건에 따른 연강의 부식률 측정값

번호	배합 조건	부식률[mmpy]
1	순수 OPC	0.0505
2	OPC + 30,000[ppm] Cl ⁻	0.1078
3	OPC + 2% ZnO + 30,000[ppm] Cl ⁻	0.0094
4	OPC + 3% ZnO + 30,000[ppm] Cl ⁻	0.0030
5	OPC + 4% ZnO + 30,000[ppm] Cl ⁻	0.0028
6	OPC + 5% ZnO + 30,000[ppm] Cl ⁻	0.0025

순수 OPC에서 부식률은 외부대기에 노출된 상태에서 침지 90일 이후 0.0505[mmpy]로 나타났다. 순수 OPC에 염화물이온을 첨가한 후 부식률은 더 증가하였다. 그러나 부식억제제뿐만 아니라 부식성 이온의 존재 하에서 부식률은 부식 억제제가 증가함에 따라 감소하고 있음을 알 수 있었다. 이것은 더 높은 농도의 부식성 이온(30,000[ppm]의 염화물이온)이 존재하더라도 부식억제제가 강의 부동태를 완벽하게 유지한다는 사실에 기인한 것이다. 시멘트 중량당 3~4[%]의 적정 수준까지 ZnO를 첨가하면 철근의 보호에 충분하다는 것을 알 수 있었다.

상기의 조건보다 더 향상된 메커니즘은 다음과 같다. 이것은 잘 알려진 바와 같이, ZnO는 수용액내에서 사용될 때 음극반응 억제제로 작용한다. 왜냐하면 양극보다 높은 알칼리도 때문에 음극표면에서 화합물을 석출하여 그 표면을 차단시킬 수 있기 때문이다. 그러나 환경이 높은 염기도를 가지고 있으므로 ZnO는 음극과 양극 영역 모두에서 화합물을 석출시키는 것으로 추측된다. 식(1)과 식(2)는 가능한 화학반응을 나타낸 것이다.



생성물 Ca[Zn(OH)₃]₂·2H₂O는 콘크리트 환경에서 강의 부동태를 만든다. 이것은 높은 염화물이온량을 지닌 노출된 매체에서도 강이 부동태를 유지하게 한다. ZnO는 염화물이온과 반응하면서 염화물이온을 비활성화시킨다.

3.3 전위-시간 거동

30,000[ppm]의 염화물이온이 존재하는 여러 농도의 부식억제제가 함유된 OPC내의 연강에 대하여 측정된 전위-시간 거동은 그림 1과 같다. 부식억제제가 포함된 배합 조건에서는 음극방향으로 전위가 이동하였다. 30,000[ppm]의 염화물이온의 존재하에서 3개월의 침지 시간이 경과한 후에도 부식억제 기구에 의해서 완벽한 부동태가 유지되었다. 임의의 부식억제제가 콘크리트 환경에 첨가될 경우 OPC내의 OH⁻이온이 약한 양극억제제로서 작용하는 것으로 간주될 수 있기 때문에 그 결과는 흡착성억제제로 된다. 그 결과 전위는 포화카로멜 기준전극 대비 -750[mV]~-400[mV]의 범위에 있는 것으로 밝혀졌다. 그러나 순수 OPC의 경우 전위는 포화카로멜 기준전극 대비 -300[mV]~-200[mV]의 범위에 있었다. 결함부위에 있을 수 있는 염화물이온과 같은 부식촉진제 부식을 일으킬 수 있다. 이것은 또한 무게감량 측정으로 확인하였다.

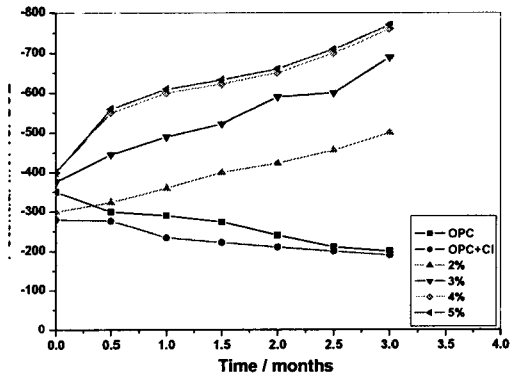


그림 1. 배합 조건에 따른 전위-시간 거동

3.4 양극분극 실험

순수 OPC와 30,000[ppm]의 염화물이온이 존재하는 여러 농도의 ZnO가 함유된 OPC내의 연강에 대한 양극분극 실험의 결과는 순수 OPC의 경우는 10^{-1} ~1,000[mA/cm²] 범위의 큰 양극전류가 측정되었다. 반면에 여러 농도의 부식억제제가 포함된 OPC의 경우는 0.1~1.0 [mA/cm²] 범위의 매우 작은 양극전류가 측정되었다. 이 결과들은 무게감량과 전위-시간 거동의 결과들과 일치한다.

4. 결 론

본 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 100% OPC에서 강의 부동태는 염화물이온이 존재함에 의해 쉽게 파괴되었으나, 2~5[%] 농도 범위의 ZnO가 함유된 OPC의 경우에는 30,000[ppm]의 염화물이온이 존재하더라도 강의 부동태가 유지되었다. ZnO의 첨가는 콘크리트의 알칼리도에 영향을 미치지 않는다. 부식률은 부식억제제의 농도가 증가함에 따라 저하된다는 것을 알 수 있었으며, 철근을 보호하는데 적절한 농도는 3~4[%]였다. ZnO는 유사 콘크리트 환경에서 강의 부식에 대하여 적절한 부식억제제로서 작용한다.

[참 고 문 헌]

- [1] J. Mietz and B. Isecke, *Materials Engineering*, vol.10, pp.45, 1999.
- [2] G.Batis, P.Pantazopoulou and A.Routoulas, *Cement and Concrete Composites*, vol.25, pp.371, 2003.
- [3] H.Saricimen, M. Mohammad, A.Quddus, M.Shameem and M.S.Barry. *Cement and Concrete Composites*, vol.24, pp.89, 2002.
- [4] S.M.Trepanier, B.B.Hope and C.M.Hansson, *Cement and Concrete Research*, vol.31, pp.713, 2002.
- [5] J.M.Costa, A.D.Mercer (Eds.), *Progress in the Understanding and Prevention of Corrosion*, Vol. 1, Institute of Materials, London, 1993.
- [6] M.A.Streicher. *J. Electrochem. Soc.* vol.103, pp.375-390, 1956.
- [7] ASTM: C-494-86, *Standard Specification for Chemical Admixtures for Concrete*, pp.248-255.
- [8] Ya.El Tantany, F.M.Al Khurah and Z.Al Fahd, *British Corrosion Journal*, vol.19, pp.70, 1984.
- [9] N.S.Berke, in: V.Chaker (Ed.), *Corrosion Effect of Stray Currents and the Techniques for Evaluating Corrosion of Rebars in Concrete*, ASTM, STP 906, ASTM Publication, 1986.
- [10] K.W.J.Treadway and A.D.Russell, *Inhibition of the corrosion of steel in concrete. Highways and Public Works (Great Britain)* vol.63, pp.1705, 1968.
- [11] B.El-Jazairi, N.S.Berke, W.R.Grace, *The use of calcium nitrite as a corrosion inhibiting admixture to steel reinforcement in concrete*, in: C.L. Page, K.W.J. Treadway, P.B. Bamforth (Eds.), *Corrosion of Reinforcement in Concrete*, Elsevier, London, pp.571-585, 1990.
- [12] R.Cigna, G.Familiari, F.Gianetti and E.Proverbio, "Influence of calcium nitrite on the reinforcement corrosion in concrete mixtures containing different cements, in: R.N. Swamy (Ed.)", *Proceedings of the International Conference, University of Sheffield, Sheffield Academic Press, Sheffield, UK, 2428 July*, pp.878-892, 1994.
- [13] M.Colleparidi, "Admixtures for concrete.", *RILEM Proc.*1, pp.287, 1990.
- [14] C.Monticelli, A.Frignani and G.Trabanelli, *Cement and Concrete Research*, vol.30, pp.635, 2002.
- [15] C.M.Hansson, L.Mammoliti and B.B.Hope, *Cement and Concrete Research*, vol.28, pp.1775, 1998.
- [16] C.M.Hansson, L.Mammoliti and B.B.Hope, *Cement and Concrete Research*, vol.29, pp.1583, 1998.
- [17] *American Society for Testing and Materials*, 1985,

"Standard Practice for preparing, Cleaning and Evaluating corrosion test specimens", G1-1981, *Annual Book of ASTM standards*, V. 03.02, ASTM, West Conshohocken, Penn.
[18] S.C.Pal and A.Mukherjee and S.R.Pathak, *ACI Materials Journal*, Nov-Dec, pp.1-7, 2002.