

人工海水에서促進試驗한 모르터 중의 鐵筋腐蝕評價에 대한研究

A Study on Corrosion Estimates of Steel in Mortar Accelerated
under the Environment of Artificial Seawater

문한영* · 김성수**

Moon, Han Young · Kim, Seong Soo

Abstract

This study was performed for the purpose of estimating steel corrosion and of considering a countermeasure to prevent steel corrosion of concrete structures under the environment of seawater or using seasand. The corrosion of steel was accelerated in artificial seawater with seven kinds of specimen which was embedded steel in mortar. To assume the degree of steel corrosion, soluble chloride content in mortar, Cl^- binding capacity, half cell potential and corrosion area ratio were measured. The results show that corrosion area ratio was correlative with half cell potential and soluble chloride content in mortar.

要　　旨

해수의 영향을 받거나 해사를 사용한 콘크리트 구조물 중의 철근 부식의 정도를 추정, 평가하여 철근의 부식 방지대책을 수립하기 위하여 실시한 연구이다. 그래서 철근을 둔은 7종류의 모르터 시험체를 제작 인공해수용액에 침지하여 철근의 부식을 촉진하였으며 모르터 중의 가용성 염분량, 염소이온 결합능력을 분석하고 아울러 자연전극전위 및 철근의 부식 정도에 대하여 고찰하였다.

본 연구결과 철근의 부식은 자연전극전위 및 모르터 중의 가용성 염분량, 염소이온 결합능력과 상관관계가 있음을 알았으며 철근의 부식정도를 추정, 평가하는데 유익한 참고자료를 얻었다.

1. 서　　론

근년에 와서 海水中이나 海岸에 접한 장소에 건설되거나 해사를 사용한 콘크리트 구조물이 염화물의 영향을 받을 경우 염소이온이 콘크리트 중에 침투되어 철근의 부식이 현저히 촉진되어 콘크리트

구조물이 早期劣化와 같은 성능저하 및 내구성을 크게 해치므로써 종종 사회적 문제로 대두되고 있다.

철근은 한번 녹이 슬기 시작하면 그 진행이 급격히 빨라질 뿐만 아니라 특히 寒冷地의 凍結融解 또는 과도나 수압 등의 물리적 작용이나 感潮部에서 전조, 습윤의 반복 등의 영향을 심하게 받게 되면 구조물이 파괴되는 경우까지 발생한다.^(1~3) 그러므로 해수에 직접적인 영향을 받거나 해사를 사용한 콘

* 정희원 · 한양대학교 공과대학 토목공학과 교수

** 정희원 · 한양대학교 공과대학 토목공학과 박사과정

크리트 구조물에서 철근의 부식상태를 미리 추정하므로써 철근부식으로 인하여 발생되는 콘크리트의劣化 및 철근의 기능저하 현상을 미연에 방지하기 위한 대책을 강구해야 할 필요성이 요망된다.

본 연구에서는 보통포틀랜드 시멘트와 고로슬래그 시멘트 및 혼화재 2종류를 혼합한 모르터중에 철근을 묻은 시험체를 제작한 후, 人工海水溶液中에 침지하여 철근부식 측진시험을 실시하였으며 모르터중의 가용성 염분량, 염소이온 결합능력과 자연전극전위 및 철근의 부식면적을 측정하였다. 아울러 부식된 철근 주위의 부동태 피막의 상태를 주사형 전자현미경 및 EDS로서 분석하여 해수의 영향하에 있는 콘크리트 구조물중의 철근부식의 정도를 추정 평가할 수 있는 귀중한 기초자료를 얻었다.

2. 실험 개요

2.1 사용 재료

(1) 시멘트 및 혼화재

시멘트는 보통포틀랜드 시멘트, 고로슬래그 시멘트 2종류와 혼화재는 플라이애쉬, 고로슬래그 분말 및 실리카흄 3종류로써 화학성분 및 물리적 성질은 표 1과 같으며, 잔골재는 표준모래를 사용하였다.

(2) 철근

직경 10 mm 원형 철근(SR24)의 표면을 NO.400 샌드페이퍼로 연마한 후 아세톤으로 깨끗이 닦아 양단면을 그림 1에서와 같이 에폭시로 코팅하였다.

(3) 인공해수용액

인공해수용액은 ASTM D 1141-52에 따라 제조하여 공시체 침지용액으로 사용하였다.

2.2 실험 방법

(1) 시험체 및 자연전극전위 측정장치

직경 30×100 mm의 원형용기에 모르터를 채우고 그 속에 그림 1에서와 같은 직경 10 mm의 원형철근을 묻고 그 끝에 리드선을 연결하였다. 이 시험체를 수중에서 7일간 표준양생한 후 60°C의 인공해수 용액에 24시간 침지, 대기중에 24시간 방치한 것을 1 싸이클로 정하여 본 실험에서는 자연전극전위의 최대값이 -600 mV 이하로 되고 철근의 부식이 확인되어 60 싸이클 동안 측진시험을 하였으며 철근의 리드선을 볼트미터에 연결하여 자연전극전위를 측정하였다.

(2) 모르터 중의 가용성 염분량 측정

60 싸이클의 부식 측진시험 후 모르터 시험편을 표면에서부터 깊이 0~3 mm, 3~6 mm, 6~8 mm 및 8~10 mm 4단계로 채취한 미분말 모르터시료 10 g 씩을 일본 콘크리트학회 규준(안)⁽⁴⁾에 따라 질산은 적정법에 의해 가용성 염분량을 측정하여 모

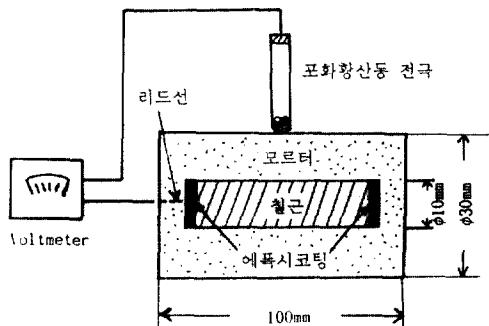


그림 1. 시험체 및 자연전극전위 측정장치

표 1. 시멘트 및 혼화재의 화학성분 및 물리적 성질

항목 종류	화학성분 (%)							비중	비표면적 (cm ² /g)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Ig.loss		
보통시멘트	21.8	5.84	3.56	60.62	3.54	2.58	0.95	3.12	3,422
고로시멘트	25.0	11.0	2.0	53.1	4.6	2.2	1.2	3.02	3,825
플라이애쉬	56.4	26.6	5.5	0.02	0.3	—	4.25	2.14	4,092
슬래그분말	29.8	16.7	0.9	42.1	6.6	1.2	1.4	2.90	3,778
실리카흄	91.2	1.3	0.8	0.7	0.3	—	2.3	2.51	204,700

모르터의 중량에 대한 가용성 염분의 중량비를 백분율로 나타내어 가용성 염분량이라 하였다.

(3) 모르터중의 염소이온 결합량 측정

모르터중의 염소이온 결합능력을 알아보기 위하여 NaCl을 결합재와 잔골재에 대해 1%를 첨가하여 모르터를 제조한 후, 염분의 이탈이 없도록 하며 결합능력(고정화)을 최대로 하기 위하여 14일 동안 온도 60°C로 증기양생을 실시하였다. 그 다음 105°C로 전기로에서 건조시켜 미분말로 40g을 채취하여 질산은 적정법에 의해 가용성 염분량을 측정하여 모르터에 대한 중량비로 나타내었다. 그리고 모르터중 염소이온 결합능력은 화학적인 정량분석이 곤란하므로 전 염분량에서 可溶性 監分量을 빼 것을 결합된 염분량이라 하였다.

(4) 철근의 부식면적 측정

그림 1과 같은 시험체로써 자연전극전위를 측정한 후 모르터 속의 철근을 꺼내어 트레이싱 지에 부식부분을 표시하여 방안지에 의해 철근의 부식면적을 측정하여 전체 철근면적에 대한 비율로서 부식면적율로 나타내었다. 이 때 철근의 부식정도는 철근표면에 나타난 孔蝕 부분과 붉은 녹 부분을 모두 포함한 것을 부식면적으로 하였다.

(5) 주사형전자현미경(SEM) 및 EDS 분석

부식촉진시험 60 싸이클 후 철근과 접한 모르터부분에 형성된 부동태 괴막의 미세구조를 SEM에 의하여 3000배 확대 촬영하였으며 EDS(Energy Dispersive X-Ray Spectrometer)로 微構造의 구성원소를 검출하였다. 실험에 사용된 SEM 및 EDS는 각각 JEOL사(JSM-35CF) 및 LINK SYSTEM사 제품이었다.

2.3 모르터의 배합

보통포틀랜드 시멘트(OC), 고로슬래그 시멘트(SC)와 보통포틀랜드 시멘트에 슬래그분말 20, 40, 60% 혼합한 시멘트(SC20, SC40, SC60), 플라이애쉬를 10, 20, 30% 혼합한 시멘트(FC10, FC20, FC30) 및 실리카흄을 5, 10, 20% 혼합한 시멘트(SF5, SF10, SF20)로써 KS L 5105에 의하여 모르터 공시체를 제조하였다.

3. 실험결과에 대한 고찰

3.1 모르터 중의 可溶性 監分量 및 염소이온 결합량에 대한 분석

콘크리트가 해수 중에 장기간 노출하게 되면 해수 중의 화학성분의 작용에 의하여 콘크리트가 浸蝕,劣化하게 되며 아울러 철근의 부식을 방지하고 있는 부동태 괴막을 파괴하여 철근은 녹이 슬게 된다. 해수의 화학성분 중에서도 철근의 부식에 직접적인 영향을 미치는 Cl⁻ 이온은 그 존재상태에 따라 철근의 부식을 일으키는 可溶性 Cl⁻ 이온과 철근의 부식에는 직접 관계되지 않은 결합된 Cl⁻ 이온이다.⁽⁵⁾ 따라서 모르터중에 존재하는 가용성 염분량의 다소에 따라 철근부식에도 큰 영향을 미친다고 볼 수 있다.

그래서 해수중에 방치하는 폭포시험을 하고 있으나 실험기간이 장기간 걸리기 때문에 ASTM에 따른 인공해수용액을 조제하여 철근을 묻은 모르터 시험체를 만들어 촉진시험을 실시하여 모르터 시험편의 표면으로부터 깊이에 따른 가용성 염분량을 4단계로 측정하여 정리한 것이 그림 2 및 그림 3이다.

그림 2는 물-시멘트비가 각각 다른 4종류의 보통포틀랜드 시멘트로 제조한 모르터 시험편의 가용성 염분량을 표면으로부터 깊이별로 나타낸 것으로써 물-시멘트비가 갈수록 모르터 중의 가용성 염분량이 크게 나타났으며, 동일 시험편 일지라도 표면에서부터 깊이에 따라 가용성 염분량이 2배 이상되는 큰 차이가 있음을 알 수 있었다. 이번에는 물-시멘트비 50%의 OC 모르터 이외에 SC 모르터, FC20 모르터 및 SF10 모르터로써 제조한 시험편의 가용성

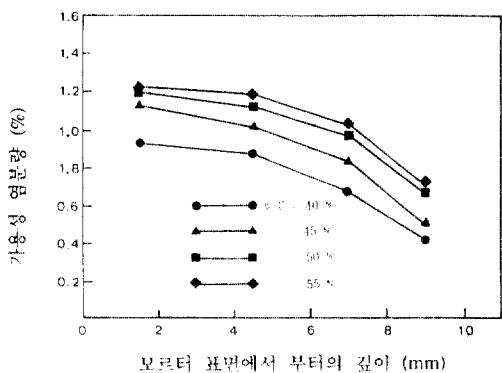


그림 2. 표면에서부터의 깊이에 따른 모르터중의 가용성 염분량

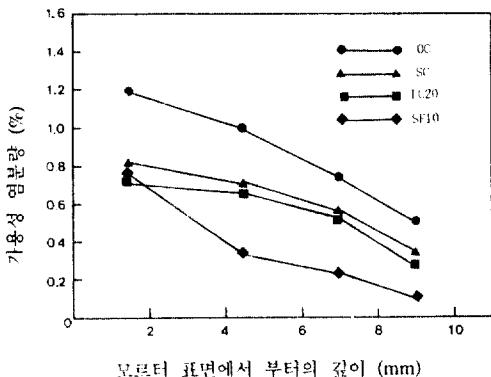


그림 3. 표면에서부터의 깊이에 따른 모르터중의 가용성 염분량

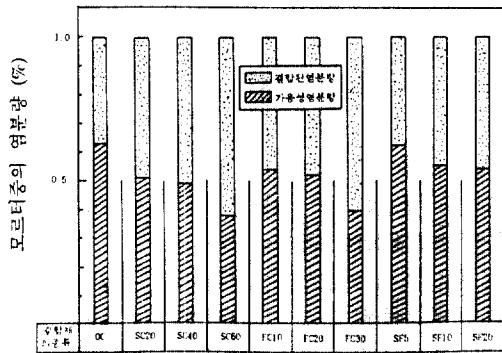


그림 4. 결합재의 종류별 모르터중의 염분량 측정결과

염분량을 표면에서의 깊이별로 정리한 것이 그림 3이다.

이 그림에서도 동일 시험편일지라도 가용성 염분량이 표면에서의 깊이에 따라 큰 차이를 나타내었으며 시멘트 종류에 따라 가용성 염분량이 크게 상이함을 알 수 있다.

특히 실리카흡을 10% 혼합한 SF10 모르터의 경우 4종류 중에서 가용성 염분량이 가장 작게 나타났으며, 표면에서 깊이가 깊어질수록 다시 말해서 모르터 표면에서 8~10 mm 위치에서 약 0.1%로 그 효과가 크게 나타났다. 그 이유는 실리카흡을 혼합할 경우 micro filler 현상으로 시멘트풀의 조직을 치밀하게 만들어 염분의 침투가 적을 것으로 생각된다.

이번에는 보통포틀랜드 시멘트와 고로슬래그, 플라이애쉬 및 실리카흡 등을 각각 혼합한 모르터중의 Cl^- 이온 결합능력을 알아보기 위하여 실시한 실험결과를 정리한 것이 그림 4이다.

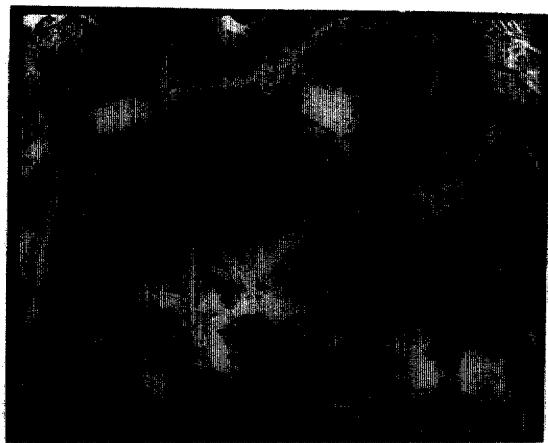
이 그림에서 OC 모르터의 경우 결합된 염분량이 약 0.38% 정도였으나 SC60 모르터 및 FC30 모르터의 경우는 0.6% 이상으로써 결합된 염분량이 많아 OC 모르터보다 결합능력이 우수함을 알 수 있었으며, 혼화재의 혼합량이 많을수록 결합된 염분량이 크게 나타났다. 다시 말해서 혼화재를 혼합하므로써 가용성 염분량을 억제하는데 효과가 있음을 나타내는 좋은 결과로 생각된다. 그 이유는 결합재의 화학조성에서 Al_2O_3 양에 비례한 화학적 결합량, 즉 Friedel's salts($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$)가 형성됐

기 때문이며, 또한 포졸란 물질의 첨가에 의해 C-S-H 젤의 형성으로 비표면적의 증가에 따른 물리적인 흡착도 작용한 것으로 생각된다.

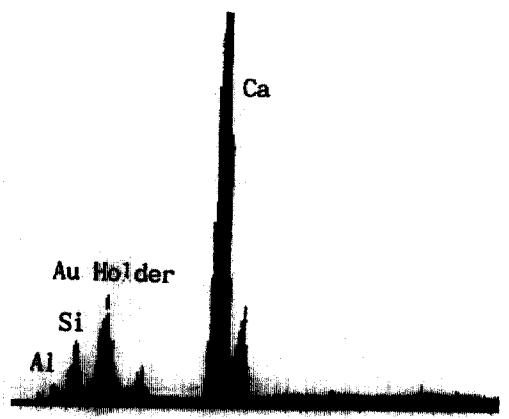
3.2 철근 주위에 형성된 모르터의 부동태 피막에 대한 분석

해수의 영향을 받는 콘크리트 속에 묻혀 있는 철근은 염분의 침투에 의해 부동태 피막이 파괴됨으로서 국부적인孔蝕을 일으켜 철근은 부식된다. 그래서 철근의 부식이 진행됨에 따른 부동태 피막 부분의 미세구조의 변화를 분석한 결과가 그림 5, 그림 6 및 그림 7이다.

그림 5의 OC 모르터의 경우 철근이 부식되지 않은 부분의 부동태 피막은 시멘트 주성분인 Ca와 Si로 이루어진 육각판상(六角板狀) 및 침상(針狀) 형태의 결정으로 나타났으나 철근이 부식된 부분, 즉 부동태 피막이 파괴된 부분은 Cl과 Fe가 주성분인 우뭇가사리 모양의 결정으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 또한 그림 6의 경우 부동태 피막이 파괴되지 않은 부분은 OC 모르터와 거의 같은 Ca와 Si로 이루어진 결정이지만 철근이 부식된 부분은 뚜렷한 결정을 나타내지 않아 EDS로 분석한 결과 Cl, Fe와 Ca, Si 성분이 공존하고 있음을 알 수 있었다. 마찬가지로 그림 9의 FC20 모르터의 경우도 SC 모르터와 거의 같은 형태였다. 이상의 모르터의 부동태 피막에 대한 SEM 사진 및 EDS 분석결과를 종합해 보면 철근이 부식되지 않은 건전한 부동태 피막은 Ca,



a) 부식되지 않은 부분



b) 부식된 부분

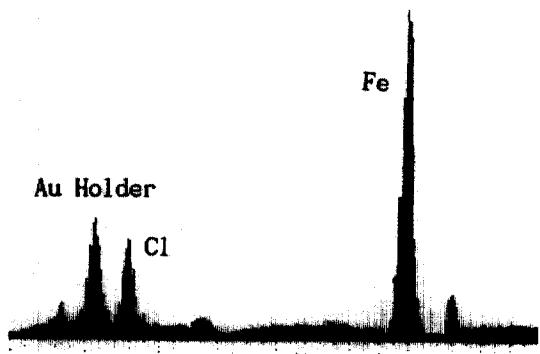


그림 5. 모르터의 부동태 피막에 대한 SEM 및 EDS 분석결과 (보통포틀랜드 시멘트)

Si 및 Al이 주성분인 針狀과 六角板狀 형태의 結晶으로 이루어졌다.

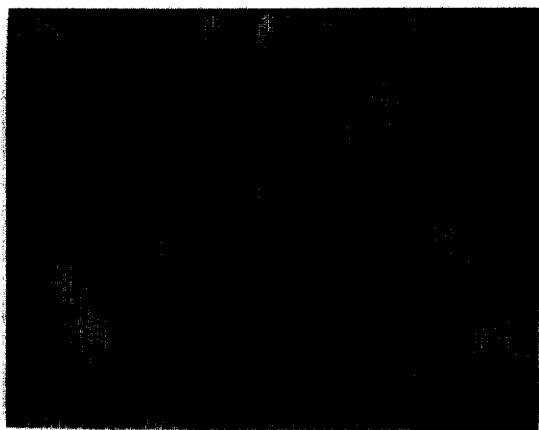
3.3 자연전위에 의한 철근부식의 추정

철근을 모르터 중에 묻은 시험체를 인공해수 용액에 침지할 경우 염 용액과 같은 전해질 용액이 존재하기 때문에 철근은 전기화학적 부식이 일어난다. 그러므로 철근과 모르터의 접촉부분에서 발생하는 자연전극전위를 측정하므로써 철근의 부식정도를 추정할 수 있다.

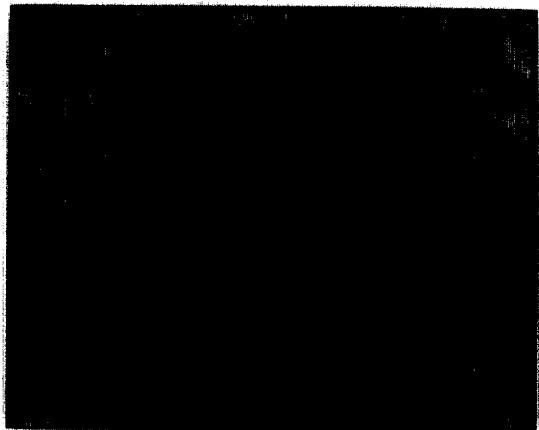
그래서 물-시멘트비가 상이한 OC 모르터 4종류와 물-시멘트비 50%인 혼화재를 4종류 혼합한 모르터 속에 각각 철근을 묻은 시험체를 인공해수

용액에 침지하여 60 싸이클 촉진시험하는 동안 자연전극전위를 측정하여 정리한 것이 그림 8 및 그림 9이다.

그림 8에서 수중양생 직후 철근이 부식 안된 상태의 자연전극전위가 -200 mV 정도였으나 60 싸이클 후 물-시멘트비에 따라 -400 mV 에서 -600 mV 정도로 나타났다. 다시 말해서 물-시멘트비가 커질수록 자연전극전위의 절대값이 현저하게 커짐을 알 수 있다. 그런데 ASTM C 869에 의하면 자연전극전위 $E_c > -200 \text{ mV}$ 이면 철근의 부식이 거의 발생하지 않지만 $E_c < -350 \text{ mV}$ 이면 부식이 상당 진행된다고 하며 본 연구 실험결과와 얼마간 상이함을 알 수 있다. 이러한 결과의 차이는 실험조건



a) 부식되지 않은 부분



b) 부식된 부분

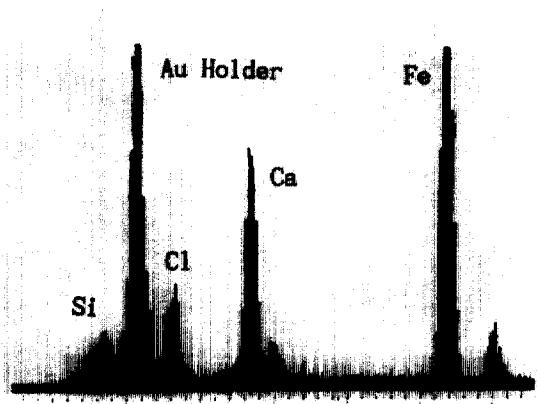
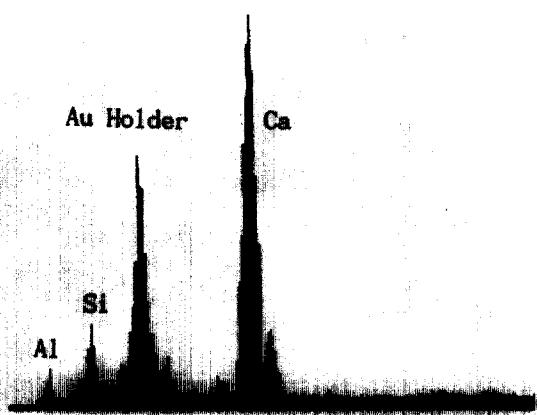


그림 6. 모르터의 부동태 피막에 대한 SEM 및 EDS 분석결과 (고로슬래그 시멘트)

및 방법 등 제 여건이 상이한 탓으로 자연전극전위 값에 따른 철근부식의 정도가 상이하게 나타났다고 생각된다.

한편 그림 9는 결합재 종류가 상이한 모르터의 자연전극전위 값을 60 싸이클 까지 비교한 것으로써 이 그림에서 알 수 있듯이 OC 모르터의 자연전극 전위의 절대값이 SF10 모르터보다 2배 이상임을 알 수 있으며, 자연전극전위의 절대값은 SF10 모르터, FC20 모르터, SC 모르터 및 OC 모르터 순으로 크게 나타났다.

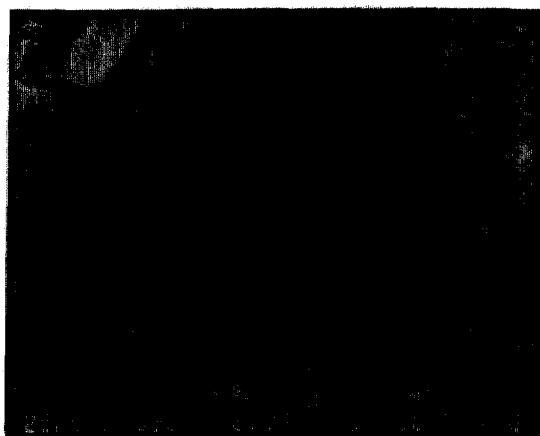
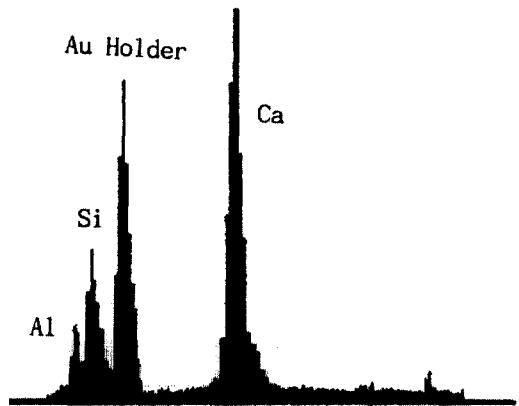
그래서 그림 8 및 그림 9의 7종류의 모르터 시험체 속에 묻어둔 철근의 부식 정도를 조사하여 부식면적율로 정리한 것이 그림 10이다.

이 그림에서 동일 물-시멘트비 50%에서 모르터의 종류별로 철근의 부식면적율을 비교해 보면 OC 모르터의 경우 철근의 부식면적율이 40% 정도임에 비하여 SF10 모르터는 2% 정도에 지나지 않는 현저하게 적은 값임을 알 수 있다.

한편 동일 OC 모르터의 경우, 철근의 부식면적율을 물-시멘트비로써 비교해 볼 때 물-시멘트비가 클수록 부식면적율이 큼을 알 수 있었다. 그리고 그림 8 및 그림 9의 자연전극전위 값과 그림 10의 부식면적율과는 좋은 상관성이 있음을 알 수 있으며 해수의 영향을 받는 철근콘크리트 구조물 시공시 적정량의 실리카흡이나 폴라이애쉬를 혼화재로 사용하므로써 철근부식을 예방 내지는 감소시



a) 부식되지 않은 부분



b) 부식된 부분

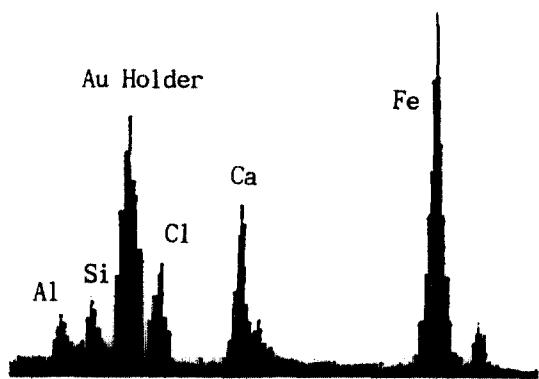


그림 7. 모르터의 부동태 피막에 대한 SEM 및 EDS 분석결과 (플라이애쉬 20% 혼합 시멘트)

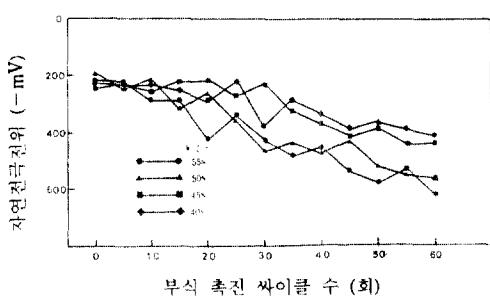


그림 8. 촉진 사이클 수에 따른 자연전극전위의 변화

키는데 큰 도움이 됨다고 생각되었다.

3.4 모르터중의 철근의 부식에 대한 평가

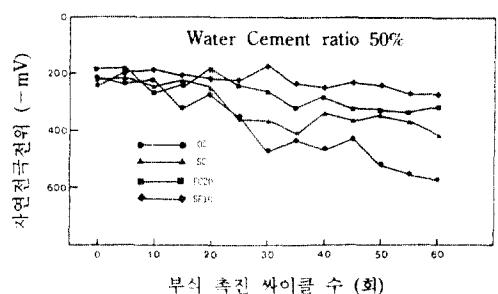


그림 9. 촉진 사이클 수에 따른 자연전극전위의 변화

모르터나 콘크리트중에 묻힌 철근의 부식정도를 판정하기 위한 수단으로 전기 화학적인 방법이 많이 이용되고 있다.

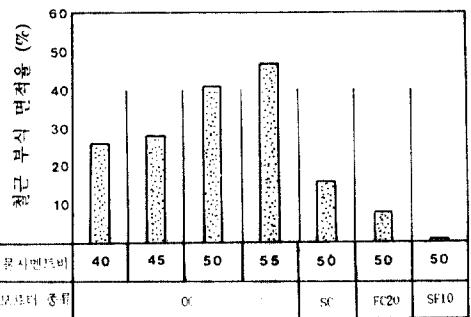


그림 10. 모르터 종류에 따른 철근 부식면적율

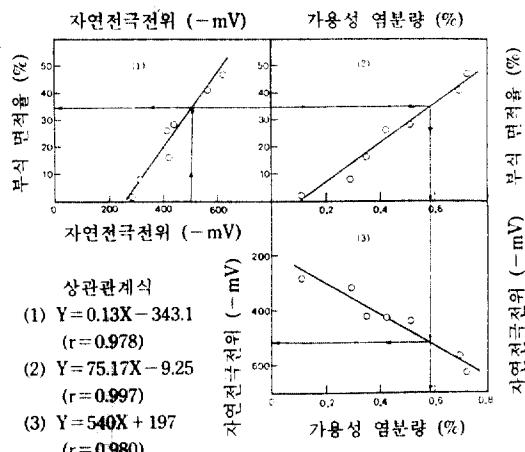


그림 11. 모르터중의 철근 부식면적율과 자연전극전위 및 가용성 염분량과의 관계

철근의 부식면적율 및 자연전극전위와 모르터중의 가용성 염분량과의 관계로 나타낸 것이 그림 11이다.

본 실험결과에서는 철근의 자연전극전위 $E_c < -350 \text{ mV}$ 에서 철근이 녹슬기 시작하였으며, $E_c < -500 \text{ mV}$ 에서 철근의 부식면적율이 약 33% 정도로 나타났다. 그래서 철근의 부식면적율 33%일 때의 모르터 중의 가용성 염분량을 구해보면 약 0.58%임을 알 수 있으며 모르터중의 가용성 염분량과 철근의 부식면적율 사이에는 거의 직선적인 좋은 상관관계를 나타내었다.

이번에는 철근의 자연전극전위와 모르터중의 가용성 염분량과의 관계를 비교해 보면 양자 사이에는 좋은 상관관계가 성립됨을 알 수 있으며 철근의 자연전극전위 -500 mV 에서 가용성 염분량이 약 0.58% 정도임을 알 수 있다.

이상의 실험결과를 종합해 볼 때, 모르터중의 가용성 염분량이나 철근의 자연전극전위 값으로 해수의 영향을 받는 모르터나 콘크리트중의 철근의 부식 정도를 추정하는 수단으로 이용할 수 있는 가능성을 시사한 결과라 사료된다.

4. 결 론

철근을 모르터중에 묻은 시험체를 인공해수용액에 침지하여 철근부식 촉진시험을 실시한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 모르터의 물-시멘트비가 작을수록 실리카암이나 플라이에쉬를 혼합한 모르터 일수록, 그리고 모르터 시험편 표면에서부터 깊이가 깊을수록 가용성 염분량이 크게 나타났다.

2) 염분을 첨가한 모르터중의 염소이온의 결합능력은 고로슬래그 및 플라이에쉬를 혼합한 모르터가 보통시멘트 모르터보다 좋았으며, 특히 혼화재의 혼합량이 많을수록 우수하게 나타났다.

3) 철근이 부식되지 않은 건전한 부동태 페막은 Ca 및 Si가 주성분인 鈷狀과 六角板狀 형태의 결정이나, 부동태 페막이 파괴되어 철근이 부식된 부분은 Cl과 Fe가 주성분인 우뭇가사리 모양의 결정으로 나타났다.

4) 모르터중에 묻힌 철근의 부식정도를 알아보기 위하여 철근의 자연전극전위를 측정해 본 결과 $E_c < -350 \text{ mV}$ 에서 철근에 녹이 슬기 시작하였으며 $E_c < -500 \text{ mV}$ 에서 철근의 부식면적율이 약 33% 정도였다.

5) 모르터 시험편 속의 가용성 염분량 또는 철근의 자연전극전위와 철근의 부식면적율과의 사이에는 상관관계가 있었으며 철근의 부식정도를 추정, 평가하는데 유익한 참고자료로 생각되었다.

감사의 말

본 연구는 한국과학재단 목적기초 연구비로 수행한 연구의 일부로서 재단 당국과 실험에 도움을 준 유재석군에게도 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. Nmai, C.K., Farrington, S.A. and Bobrowski, G.S., "Organic-Based Corrosion-Inhibiting Admixture for Reinforced Concrete", *Concrete International*, April 1992.
2. 文翰英, 金成秀, "化學藥品溶液에 浸漬한 콘크리트의 劣化에 대한 研究", 大韓土木學會論文集, 第12卷, 第2號, 1992年 6月.
3. 岡田 清, "コンクリート耐久性", 朝倉書店, 1986.
4. 日本コンクリート工學協会, "コンクリート構造物の腐食・防食に関する試験方法ならびに規準(案)", 1987.
5. 梁谷健可 外3名 "セメント硬化體中における監素イオンの固定化性状", コンクリート工學年次論文報告集, 日本コンクリート工學協会, 1989.
6. 北後征雄, 菊地保孝, 小林茂廣, 宮川豊章, "複合した原因による鐵筋腐食に関する實驗的研究", コンクリート工學年次論文報告集, 日本コンクリート工學協会, 1991.
7. Visanty Sivasundaram, Georges G. Carette, and V. Mohan Malhotra, "Mechanical Properties, Creep, and Resistance to Diffusion of Chloride Ions of Concretes Incorporating High Volumes of ASTM Class F Fly Ashes from Seven Different Sources". *ACI Journal*, July-August 1991.
8. Somuah, S.K., Boah, J.K., Patrick Leblanc, Al-tayyib, A.J., Al-Mana, A.I., "Effect of Sulfate and Carbonate Ions on Reinforcing Steel Corrosion as Evaluated Using AC Impedance Spectroscopy". *ACI Journal*, January-February, 1991.
9. Rasheeduzzafar, Dakhil, F.H., Bader, M.A., and Mohammed Mukarram Khan, "Performance of Corrosion Resisting Steels in Chloride-Bearing Concrete". *ACI Journal*, September-October, 1992.
10. 田村 博 吉田正友, "コンクリート中の鋼材の非破壊腐食探査方法", コンクリート工學年次論文報告集, 日本コンクリート工學協会, 1984.
11. 小間井孝吉 外2名 "海洋環境に暴露したコンクリート梁中の監分濃度の測定と鐵筋の腐食", コンクリート工學年次論文報告集, 日本コンクリート工學協会, 1991.

(接受: 1993. 7. 29)