

포화 수산화칼슘 수용액 내에서의 무기계 및 유기계 방청제의 전기화학적 방식 특성평가

A Study on the Anti-corrosion Properties of Organic and Inorganic Inhibitor by Electrochemical Evaluation Method in Saturated Aqueous Solution of Calcium Hydroxide

김수영^{1)*} 류화성²⁾ 김성길³⁾ 이한승⁴⁾
Soo-Young Kim Hwa-Sung Ryu Sung-Kil Kim Han-Seung Lee

Abstract

In this study, corrosion potential (E_{corr}), corrosion rate, and polarization resistance were measured aimed at inorganic inhibitors (passive film type) and organic inhibitors (absorption type). The experiment was conducted using potentiostat for the variable molar ratio and chloride ion concentration of the components of inhibitors in an aqueous solution of saturated calcium hydroxide targeting corrosion.

As a result, it was possible to ensure an anticorrosive performance of at least a 1.2 molar ratio of inorganic inhibitors. Also, the organic inhibitors ensured the prevention of the anticorrosive performance of at least about a 0.3 molar ratio. It also showed the tendency that between polarization resistance and corrosion rate, E_{corr} and corrosion rate is inversely proportional to the linear. Conversely, the tendency between polarization resistance and E_{corr} is proportional to the linear. Also, a distinct difference in organic and inorganic inhibitors' relationship to E_{corr} , corrosion rate, and polarization resistance was not shown.

Keywords : Organic inhibitor, Inorganic inhibitor, Electrochemical evaluation method, Polarization resistance, corrosion potential (E_{corr}), Corrosion rate, Amino Alcohol inhibitor

1. 서론

철근콘크리트 (RC)조 구조물의 철근 부식은 내재 혹은 비래하여 축적된 콘크리트내의 염소이온이 주된 열화인자로서 작용하게 된다 (Song et al., 2008). 염화물이온농도가 특정 임계염화물이온농도 (CTL)를 초과하게 되면 철근의 부식이 개시되게 되므로, 임계염화물이온농도와 관련하여 많은 연구자들에 의한 조사 및 연구결과가 축적되어왔다 (Song and Ann, 2007; Glass and Buenfeld, 1997; Saraswathy and Song, 2005). 또한, 철근콘크리트 구조물 중의 철근부식을 억제하기 위한 유효한 방법으로 방청제의 활용이 연구되어 오고 있으며 (Cho et al., 2009), 콘크리트내 $[Cl^-:OH^-]$ 농도비가 0.6을 초과하면 철근콘크리트 계면을 둘러싸고 있는 부동태피막의 손상이 일어나고 국부적인 부식이 시작된다고 알려져 있다

(Song et al., 2009; Ann, 2005). 일반적으로 방청제는 반응 방식에 따라 양극 반응제 (부동태피막형)와 혼합 반응제 (흡착형)로 구분되며 무기계가 주류인 양극 반응 방청제의 경우는 부분 계면화 과정을 통해 방청작용을 하게 되며, 철 이온의 산화에 의해 철근 주변 산화제철의 보호막을 형성하게 된다. 그러나 아질산이온을 중심으로 하는 무기계 방청제 성분은 독성으로 인해 선진국에서는 그 사용을 규제하고 있으며, 이에 따라 최근에는 유기계 아민을 기초로 한 혼합 방청제의 사용이 증가하고 있으나 (Moon et al., 2009), 이에 관련한 연구는 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 부동태피막형 무기계 방청제와 흡착형 유기계 방청제를 대상으로, 시멘트세공용액을 모사한 포화 수산화칼슘 수용액내에서 염화물이온 농도와 방청성분

1) 학생회원, 한양대학교 대학원 건축환경공학과 석사과정, 교신저자
2) 정회원, 한양대학교 대학원 건축공학과 박사과정
3) 정회원, (주)비엘비 전무이사 공학박사
4) 정회원, 한양대학교 건축학부 교수

* Corresponding author : nofour25@nate.com

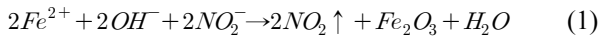
• 본 논문에 대한 토의를 2013년 8월 31일까지 학회로 보내주시면 2013년 9월호에 토론결과를 게재하겠습니다.

물비를 변수로 하여 전기화학적 방법으로 방식성능 평가 실험을 수행함으로써, 유기계 방청제의 방청성능에 관한 실험 자료를 수집하고 금후, 유기계 방청제 개발에 관한 기초자료로 활용하고자 한다.

2. 무기계·유기계 방청제 방청 메커니즘

2.1 무기계 방청제 방청 메커니즘

건전한 콘크리트는 콘크리트 중의 높은 알칼리성 때문에 철근표면에 부동태 피막이 형성되어 철근부식을 방지한다. 이 부동태 피막 (Fe_2O_3)은 알칼리성의 환경 하에서는 강한 결합으로 안정하지만 염화물 이온 존재 하에서는 불안정하게 되어 용해한다. 따라서 철근콘크리트 구조물에 주로 사용하는 무기계 방청제인 아질산계 방청제의 방청메커니즘은 아질산염 중의 아질산 이온 (NO_2^-)이 제1철 이온 (Fe^{2+})과 반응함으로써 아노드부에서 Fe^{2+} 의 이동이 저해되어 Fe_2O_3 로서 철 표면에 침전하고 부동태 피막을 형성하므로 그 결과 부식반응이 억제된다. 그 반응식은 식 (1)과 같고, 그 메커니즘은 Fig. 1과 같다.



2.2 유기계 방청제 방청 메커니즘

양극반응 (산화작용)을 방지하기 위하여 그 동안 아질산염 계열의 무기계 방청제가 많이 사용 되어져 왔으나 이 물질은 발암성분을 함유하고 있어 유럽지역에서는 이미 사용이 금지되어 있는 상황이다. 이를 대체하기 위한 유기계 방청제는 유기분자가 콘크리트 내로 흡수, 기화작용을 통하여 침투되

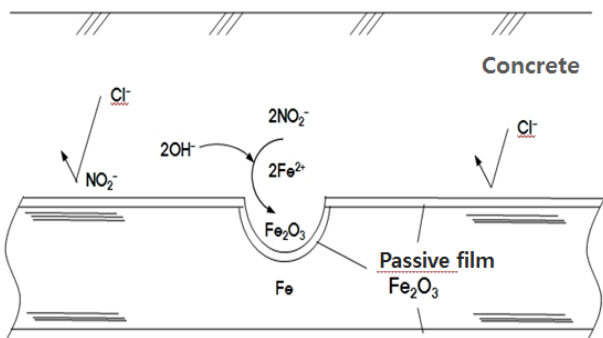


Fig. 1 Anti-Corrosive Mechanism of nitrite-based Corrosion Inhibitor

어 콘크리트 내 철근내 단분자막을 형성함으로써 방청성능을 실현하는 부식방지제를 말한다. 또한 양극반응형 (+/-)부식방식제로써 잠재 부식 원인물의 양극에 모두 작용함으로써 방청제의 사용량을 획기적으로 줄이고도 뛰어난 방청성능을 발휘한다 (Nmai, 2004).

3. 실험계획 및 방법

3.1 실험개요

본 실험에서는 방청제 첨가량에 따른 수용액내에서 전기화학적 특성을 파악하기 위하여 Potentiostat를 이용하여 부식전위 (E_{corr})와, 부식속도 (Corrosion rate - CR), 부식전류를 측정함으로써 분극저항 (Polarisation Resistance - R_p)을 산정하였다. 또한, 세공용액은 포화 수산화칼슘 (용해도 $0.82g/L$, $20^\circ C$)에 NaCl를 첨가하여 제조하였고, 염소이온 농도는 (NaCl 첨가량)는 내구수명 예측을 위한 염화물이온 함량 $1.2kg/m^3$ 을 기준으로, $0.6kg/m^3$, $2.4kg/m^3$, $4.8kg/m^3$ 4 수준으로 하였다. 방청제는 종류별 (무기계 (아질산칼슘, 아질산리튬), 유기계 아미노알코올 유도체 2종 (DMEA, DEEA))로 염소이온함량에 따른 질산 이온과 수산화 이온 각각의 물비를 4단계 (0.0, 0.3, 0.6, 1.2)로 하여 실험수준을 정하였다. 또한, 전기화학실험을 통해 부식특성에 따른 부식전위와 부식속도, 그리고 부식전류를 통한 분극저항을 측정하였다. 무기계 방청제로서는 $LiNO_2$ 은 농도 25%, $Ca(NO_2)_2$ 은 농도 30%를 사용하였고, 유기계 방청제로는 아미노 알코올 유도체 2종의 농도 100%용액을 사용하였으며, 이를 고려한 첨가량으로 환산하여 실험을 진행하였다. Table 1에 실험인자 및 수준을 나타낸다.

3.2 실험방법

본 실험에서 사용된 전기화학적 실험기구는 Potentiostat를 이

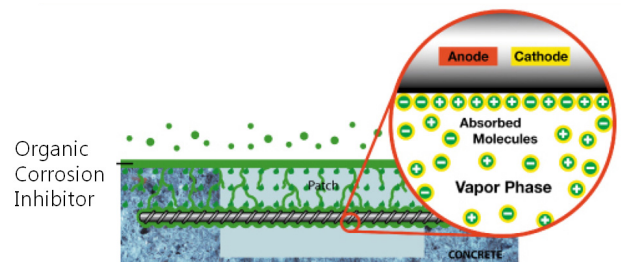


Fig. 2 Reaction Mechanism of Organic Corrosion Inhibitor

Table 1 Factor and Level of Experiment

No.	Content of Cl ⁻	Inorganic Inhibitor				Organic Inhibitor				Remarks
		LiNO ₂		Ca(NO ₂) ₂		DMEA*		DEEA**		
		Molar ratio	Addition	Molar ratio	Addition	Molar ratio	Addition	Molar ratio	Addition	
		[NO ₂ ⁻]/[Cl ⁻]	kg/m ³	[2(NO ₂ ⁻)]/[Cl ⁻]	kg/m ³	[OH ⁻]/[Cl ⁻]	kg/m ³	[OH ⁻]/[Cl ⁻]	kg/m ³	
1	0.6 kg/m ³	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00	Saturation Ca(OH) ₂ Solution (0.82g/L)
2		0.3	1.08	0.3	2.24	0.3	0.45	0.3	0.60	
3		0.6	2.15	0.6	4.47	0.6	0.91	0.6	1.19	
4		1.2	4.30	1.2	8.94	1.2	1.81	1.2	2.38	
5	1.2 kg/m ³	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00	
6		0.3	2.15	0.3	4.47	0.3	0.91	0.3	1.19	
7		0.6	4.30	0.6	8.94	0.6	1.81	0.6	2.38	
8	2.4 kg/m ³	1.2	8.60	1.2	17.89	1.2	3.62	1.2	4.76	
9		0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00	
10		0.3	4.30	0.3	8.94	0.3	1.81	0.3	2.38	
11		0.6	8.60	0.6	17.89	0.6	3.62	0.6	4.76	
12	4.8 kg/m ³	1.2	17.21	1.2	35.77	1.2	7.24	1.2	9.52	
13		0	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00	
14		0.3	8.60	0.3	17.89	0.3	3.62	0.3	4.76	
15		0.6	17.21	0.6	35.77	0.6	7.24	0.6	9.52	
16		1.2	34.41	1.2	71.55	1.2	14.48	1.2	19.04	

* (CH₃)₂NCH₂CH₂OH - Dimethylethanolamine
 ** (C₂H₅)₂NCH₂CH₂OH - Diethylethanolamine

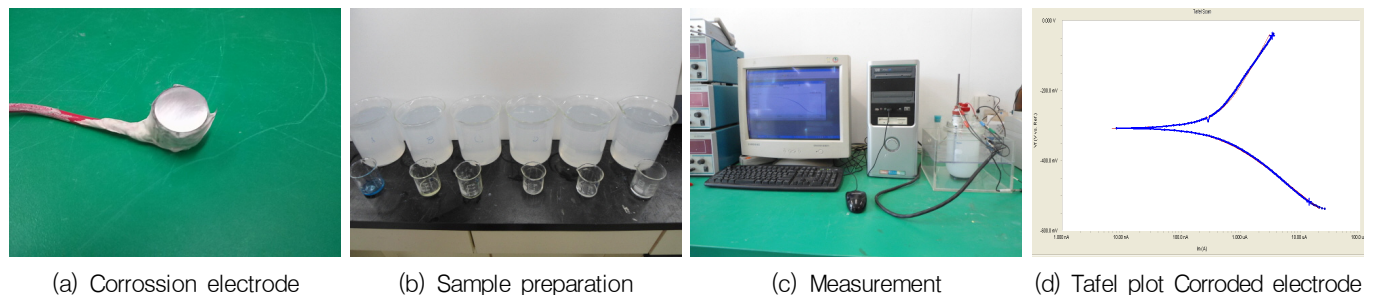


Fig. 3 Electrochemical characteristic experiment progress using Potentiostat

용하였으며 기준전극 (Reference Electrode), 작동전극 (Working Electrode), 보조전극 (Counter Electrode) 으로 구성되어 있는 실험 기구를 통하여 철근의 자연전위와 분극저항을 측정하였다. 철근의 부식을 측정하기 위하여 지름 D13mm의 원형철근을 길이 10mm로 절단하고 철근의 한쪽 단면에 전선을 납땜하였다. 그 후 전기화학적 특성값을 측정하는 단면 (전선을 납땜한 반대쪽 철근단면)을 제외한 실험체의 다른 부분을 모두 실리콘으로 코팅하여 절연시켰다. 준비된 실험체는 Table 1에서 기술된 실험수준의 수용액내에 침지시킨 후, 전기화학적 특성인 부식전위와 부식속도를 측정하였다. 본 실험에서는 부식전위 및 부식속도는 실험체를 수용액에

침지시킨 후 10분 경과한 후 측정하였는데 이는 수용액내에서 실험체가 안정한 상태로 안정된 후 실험을 실시하기 위함이었다. Fig. 3에 Potentiostat을 이용한 포화 수산화칼슘 수용액내의 전기화학 실험 과정을 사진으로 나타낸다.

3.3 Tafel 곡선의 해석

철근의 부식 정도를 정량적으로 파악하기 위해서는 부식 전류량을 산정하면 된다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 철근의 부식전류밀도 I_{corr} 는 아노드분극곡선과 캐소드 분극곡선이 만나는 점에서의 전류 밀도이기 때문에 각각의 분극곡선을

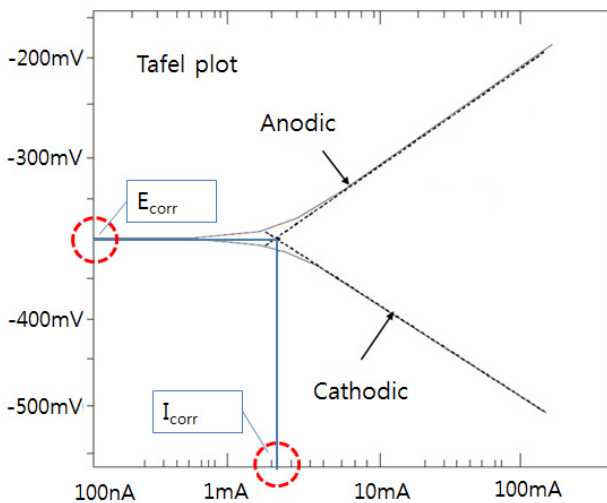


Fig. 4 E_{corr} and I_{corr} at Tafel plot

정확히 측정하여 구할 수 있다. 또한, 실험에서의 분극곡선은 자연전위 근방 ($\pm 10\text{mV}$ 정도)에서는 직선성을 나타내며, 자연전위로부터 미소분극량 ΔE 와 이 분극을 발생시키는데 필요한 전류량 Δi 와의 비의 역수는 식 (2)과 같이 부식전류와 근사적으로 비례 관계가 되므로 이를 이용하여 부식전류를 산정하였다.

$$I_{corr} = K \cdot \frac{\Delta i}{\Delta E} = K \cdot \frac{1}{R_p} \quad (2)$$

K : 타펠상수

R_p : 분극저항

Δi : 분극을 발생시키는데 필요한 전류량

ΔE : 미소분극량

본 실험에서는 상수 K 값을 26 (mV)으로 하였다 (So, 2006; Song, H. W. et al., 2008).

$$CR = I_{corr} KEW/dA \quad (3)$$

CR : 부식속도 (mpy)

K : 상수 1.288×10^5

EW : The equivalent weight

d : 밀도

A : Sample Area

식 (2)에서 얻어진 I_{corr} 을 식 (3)에 대입하여 철근의 부식속도 (CR)를 정량적으로 산정 하였다.

본 실험에서 부식전류측정을 위한 potential sweep rate는 $10\text{mV}/\text{min}$ 으로 하였으며, 전위차 범위는 $0 \sim 1,000\text{mV}$ 로 설정을 하였다. Fig. 4에서 철근의 부식전류 I_{corr} 는 아노드 분극곡선과 캐소드 분극곡선이 만나는 점에서의 전류 밀도이기 때문에 각각의 분극곡선을 정확히 측정할 수 있다면 이 값을 추정할 수 있다 (Ann and Song, 2007; Ann et al., 2006).

4. 실험결과

4.1 방청제 종류별 부식전위

Fig. 5, Fig. 6은 각각 무기계 및 유기계 방청제를 대상으로 방청물비에 따른 부식전위를 나타낸 것이다. 무기계 방청제와 유기계 방청제 모두 방청물비가 증가할수록 부식전위는 커지는 것을 알 수 있었다. 또한, Fig. 5에 나타낸 바와 같이 방청성능 확보 기준을 부식전위 -350mV 이상으로 평가한 경우, 무기계 방청제인 LiNO_2 은 염화물이온함량 $0.6\text{kg}/\text{m}^3$ 일 때 방청물비 0.3 이상, 염화물이온함량 $1.2\text{kg}/\text{m}^3$, $2.4\text{kg}/\text{m}^3$, $4.8\text{kg}/\text{m}^3$ 에서는 방청물비 0.6 이상에서 각각 방청성이 있는 것을 알 수 있다. 또한 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 은 염화물이온함량 $0.6\text{kg}/\text{m}^3$ 과 $1.2\text{kg}/\text{m}^3$ 의 경우 방청물비 0.3에서, $2.4\text{kg}/\text{m}^3$ 에서는 방청물비 0.6에서, $4.8\text{kg}/\text{m}^3$ 에서는 방청물비 1.2에서 방청성능을 확보하는 것으로 나타났다.

Fig. 6은 유기계 방청제인 DMEA와 DEEA의 방청물비에 따른 부식전위값을 나타낸 것이다. 동일 방청물비에서 DMEA의 부식전위는 DEEA 보다 전체적으로 부식전위가 크게 나타나 DEEA에 비하여 DMEA의 방청성능이 부식전위로 평가한 경우 상대적으로 우수한 것으로 나타났다. 또한 무기계 방청제는 방청물비 0.6에서 대부분 방청성능을 확보한 반면, 유기계 방청제의 경우에는 방청물비 0.3에서 부터 대부분 방청성능을 확보한 것으로 평가되어 무기계 방청제보다는 유기계 방청제가 방청성능의 우수한 것으로 판단된다.

한편, Fig. 7은 방청성능 확보 기준인 부식전위 -350mV 이상을 나타낸 시료들을 대상으로 염화물이온함량에 따른 방청제의 사용량을 나타낸 것이다. 염화물이온함량이 커질수록 방청성능을 확보하기 위한 방청제의 사용량은 증가하는 경향을 나타내고 있다. 특히, 무기계인 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 은 염화물이온함량 $1.2\text{kg}/\text{m}^3$ 이상부터 그 사용량이 급격히 증가하는 것

Table 2 Experimental Results

No.	Content of Cl ⁻	Inorganic Inhibitor						Organic Inhibitor						Remarks
		LiNO ₂			Ca(NO ₂) ₂			DMEA			DEEA			
		<i>E_{corr}</i>	CR	<i>R_p</i>	<i>E_{corr}</i>	CR	<i>R_p</i>	<i>E_{corr}</i>	CR	<i>R_p</i>	<i>E_{corr}</i>	CR	<i>R_p</i>	
		mV	mpy	Ωm ²	mV	mpy	Ωm ²	mV	mpy	Ωm ²	mV	mpy	Ωm ²	
1	0.6 kg/m ³	-359	1.22	26.53	-359	1.22	26.53	-359	1.22	26.53	-359	1.22	26.53	Saturation Ca(OH) ₂ Solution (0.82g/L)
2		-340	0.98	31.36	-301	0.76	31.33	-312	0.28	100.00	-294	0.44	43.55	
3		-333	0.77	71.43	-342	0.79	57.40	-309	0.22	118.18	-284	0.51	116.59	
4		-285	0.44	60.19	-283	0.44	19.85	-288	0.13	129.35	-271	0.21	168.83	
5	1.2 kg/m ³	-381	1.33	21.85	-381	1.33	21.85	-381	1.33	21.85	-381	1.33	21.85	
6		-358	1.02	41.08	-338	1.22	58.82	-298	0.35	106.56	-372	0.44	87.25	
7		-311	0.85	47.27	-297	0.99	59.63	-291	0.24	112.07	-321	0.32	102.36	
8		-318	0.32	118.18	-301	0.55	83.07	-290	0.14	116.59	-280	0.21	107.00	
9	2.4 kg/m ³	-430	1.55	20.63	-430	1.55	20.63	-430	1.55	20.63	-430	1.55	20.63	
10		-368	1.45	24.76	-380	0.9	25.00	-324	0.27	82.28	-381	0.31	59.91	
11		-340	0.88	57.78	-318	0.97	118.18	-278	0.22	192.59	-361	0.27	46.93	
12		-338	0.62	86.67	-280	0.54	129.35	-302	0.14	206.35	-298	0.12	179.31	
13	4.8 kg/m ³	-438	1.76	17.33	-438	1.76	17.33	-438	1.76	17.33	-438	1.76	17.33	
14		-388	1.54	28.89	-383	1.6	38.35	-360	0.16	60.19	-383	0.96	47.53	
15		-344	0.94	30.23	-385	1.1	79.03	-331	0.19	55.20	-373	0.4	48.69	
16		-307	0.43	49.06	-349	0.4	97.74	-312	0.16	72.22	-348	0.29	73.45	

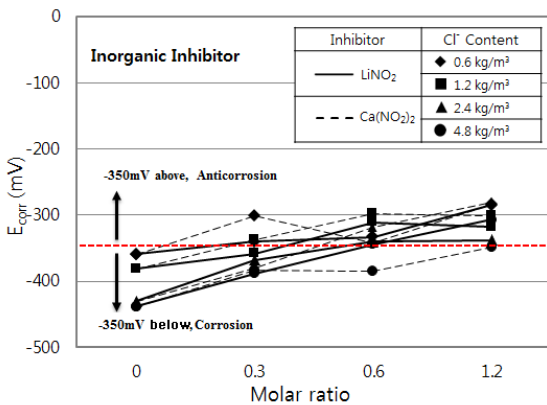


Fig. 5 *E_{corr}* of Inorganic Inhibitor

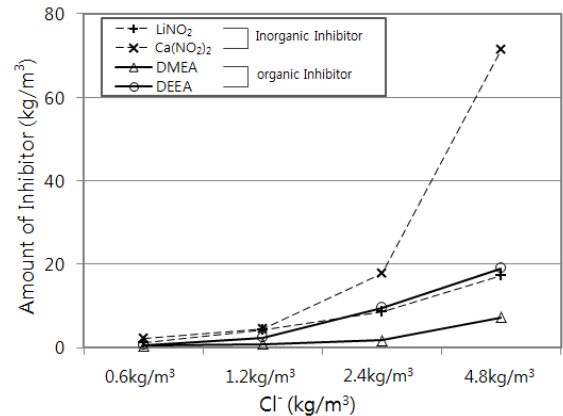


Fig. 7 Minimum Amount of Corrosion Inhibitor for guaranteeing Anticorrosive Performance

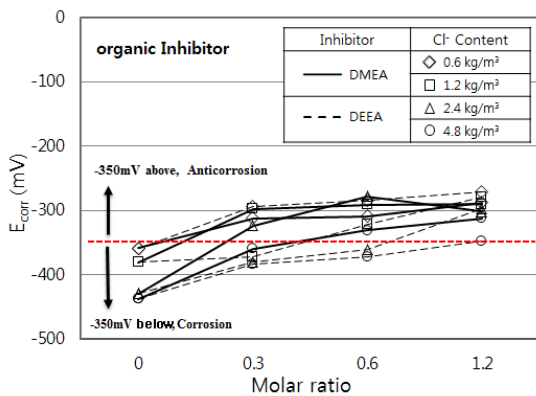


Fig. 6 *E_{corr}* of Organic Inhibitor

을 알 수 있으며, 이로 인해 콘크리트의 급결로 인한 시공성 저하 문제가 발생되기 때문에 (Lee et al., 2002) 방청제를 대량으로 혼합하는 것은 어렵다고 판단된다. 이에 반하여 무기계 방청제인 LiNO₂와 유기계방청제인 DMEA 및 DEEA는 상대적으로 적은 방청제를 사용하여도 그 방청성능이 확보되는 것을 알 수 있으며, 특히 유기계 방청제인 DMEA는 염화물이온함량이 높아도 그 방청제 사용량은 매우 적어 경제적으로도 효과적인 것으로 판단된다.

4.2 방청제 종류별 부식속도

Fig. 8은 무기계 방청제를 대상으로 방청제 종류와 방청물비에 따른 부식속도를 나타낸 것으로 방식성능 확보평가는 방식기준인 0.5mpy 이하를 기준으로 실시하였다 (Manfredi, C. et al., 1989). 방청물비가 커질수록 부식속도는 작아지는 경향을 나타내었으며, 특히 무기계 방청제인 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 과 LiNO_2 은 방청물비가 1.2 이상이 되어야 방식기준 부식속도 0.5mpy를 만족하는 것으로 나타났다. 또한, 부식속도로 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 과 LiNO_2 의 방식성능을 평가하면 두 방청제의 방식성능에는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

Fig. 9는 유기계 방청제를 대상으로 방청제 종류와 방청물비에 따른 부식속도를 나타낸 것으로, 방청물비가 커질수록

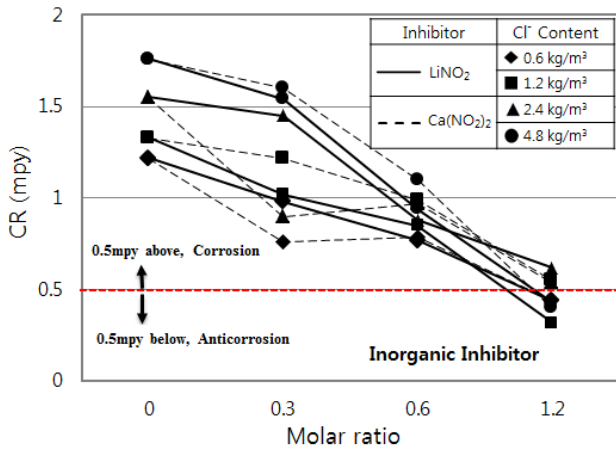


Fig. 8 Relationship between Corrosion Rate and Molar Ratio (Inorganic)

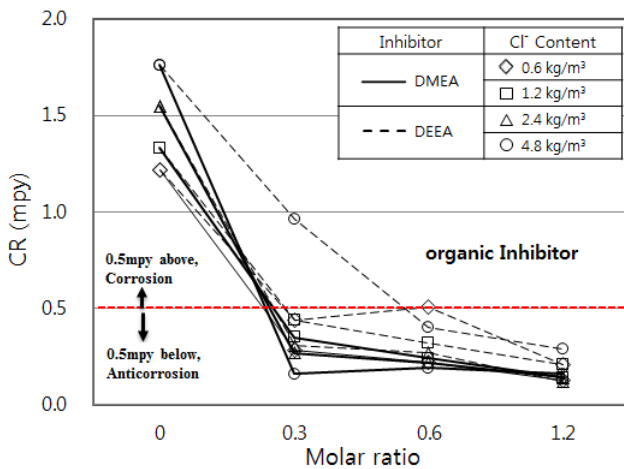


Fig. 9 Relationship between Corrosion Rate and Molar Ratio (Organic)

부식속도는 작아지는 경향을 나타내었다. 특히 유기계 방청제중 DMEA는 염화물이온함량 0.6kg/m^3 , 1.2kg/m^3 , 2.4kg/m^3 및 4.8kg/m^3 에 상관없이 방청물비 0.3 이상 사용시 부터 전 부 부식속도가 급격히 0.5mpy 이하로 나타나 소량의 방청제 사용으로 우수한 방청성능을 확보하는 것을 알 수 있었다. 또한 DEEA의 경우도 염화물이온 함량 4.8kg/m^3 을 제외하고는 방청물비 0.3 이상일 때부터 DMEA와 유사한 방식성능을 확보하는 것으로 나타났다.

따라서 무기계 방청제인 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 및 LiNO_2 과 유기계 방청제인 DMEA와 DEEA의 방청물비에 따른 부식전위와 부식속도를 분석한 결과, 무기계 방청제는 방청물비 약 1.2 이상에서 방식성능을 확보하는 것으로 나타났고, 유기계 방청제는 방청물비 약 0.3 이상에서 방식성능을 확보하는 것으로 나타났다. 이를 종합하여, 염화물이온이 함유된 수용액내에서 무기계 방청제보다는 유기계 방청제가 소량 사용하여도 방청성능이 우수한 것으로 판단된다.

4.3 방청제 종류별 분극저항

Fig. 10은 무기계 방청제를 대상으로 방청제 사용량에 따른 방청물비와 식 (2)에서 산정한 분극저항값 (R_p)과의 관계를 나타낸 것이다. 방청물비가 증가할수록 분극저항의 값은 전체적으로 커지는 경향이 나타나는 것을 확인할 수 있었고, 특히 방청물비가 클수록 분극저항 측정값의 편차는 크게 나타나 분극저항을 방식성능의 지표로 평가하는 것은 부적절하다고 판단된다. 이러한 이유는 아노드와 캐소드 분극곡선의 기울기가 선형이 아니기 때문에 실험자의 주관에 따라 부

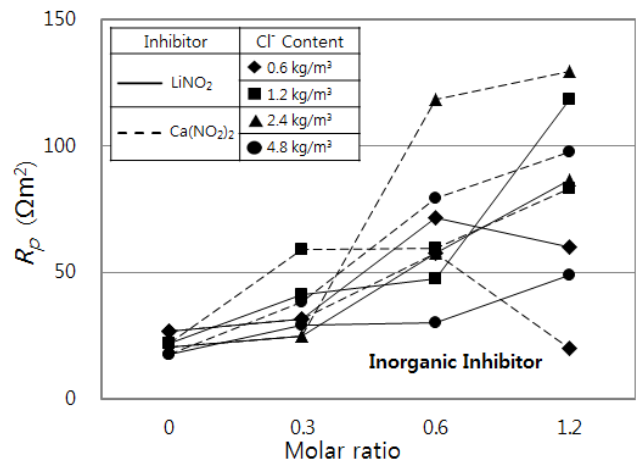


Fig. 10 Relationship between Molar Ratio and Polarization Resistance (Organic)

식전류 (I_{corr})의 값이 다르게 나타나기 때문으로 판단된다.

Fig. 11은 유기계 방청제를 대상으로 방청몰비에 따른 분극저항값 (R_p)을 나타낸 것이다. 방청몰비가 증가할수록 분극저항의 값은 전체적으로 커지는 경향을 나타냈을 확인할 수 있었고 분극저항값의 편차가 큰 것은 무기계 방청제와 유사한 경향을 나타내고 있다.

4.4 전기화학적 방식성능 상관관계 분석

Fig. 12는 무기계 방청제 및 유기계 방청제를 사용한 경우, 염화물이온 함량 1.2kg/m^3 에서 방청몰비별 (0, 0.3, 0.6, 1.2) 부식속도와 분극저항의 관계를 나타낸 것이다. 부식속도가 증가할수록 분극저항은 감소하는 것을 알 수 있으며, 특히

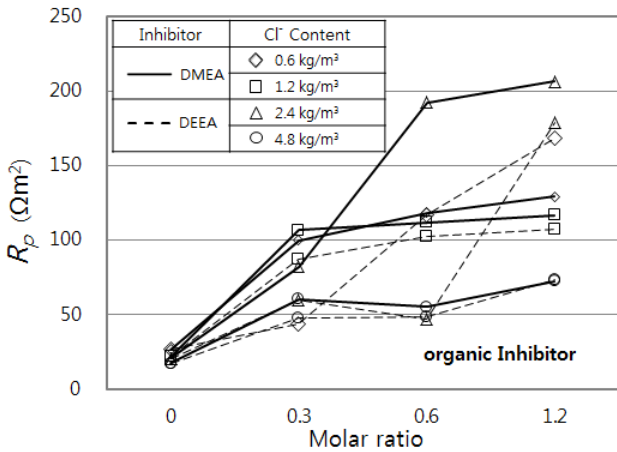


Fig. 11 Relationship between Molar Ratio and Polarization Resistance (Inorganic)

방청제 종류에 상관없이 부식속도와 분극저항은 선형적인 반비례 경향을 나타내는 것을 알 수 있었다.

Fig. 13은 무기계 방청제 및 유기계 방청제를 사용한 경우, 염화물이온함량 1.2kg/m^3 에서 방청몰비별 (0, 0.3, 0.6, 1.2) 부식속도와 부식전위의 관계를 나타낸 것이다.

부식속도와 부식전위는 위의 분극저항과의 관계와 마찬가지로 반비례 관계를 가지는 것으로 나타났으나 기울기가 분극저항에 비해서는 비교적 완만한 것으로 미루어 부식속도에 따른 부식전위 변화율은 분극저항에 비해 크지 않은 것으로 측정되었다.

Fig. 14는 무기계 방청제 및 유기계 방청제를 사용한 경우, 염화물이온 함량 1.2kg/m^3 에서 방청몰비별 (0, 0.3, 0.6, 1.2) 분극저항과 부식전위의 관계를 나타낸 것으로 분극저항이 커질수록 부식전위 또한 커지는 경향을 보였다.

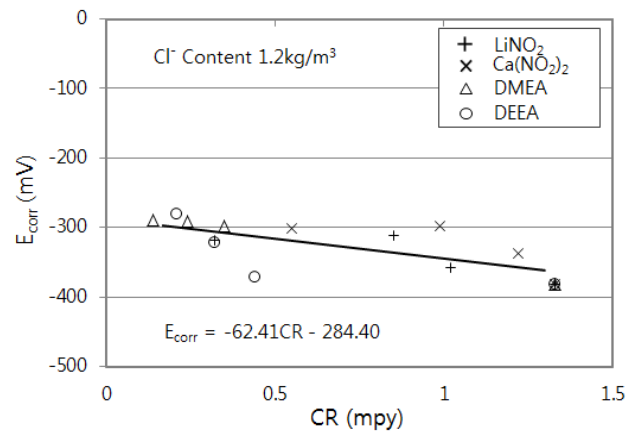


Fig. 13 Relationship between Corrosion Rate and E_{corr}

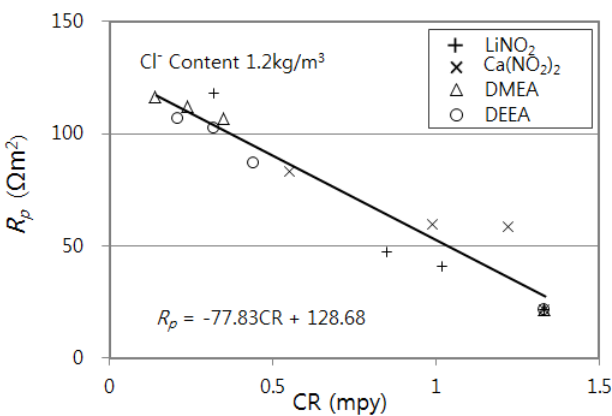


Fig. 12 Relationship between Corrosion Rate and Polarization Resistance

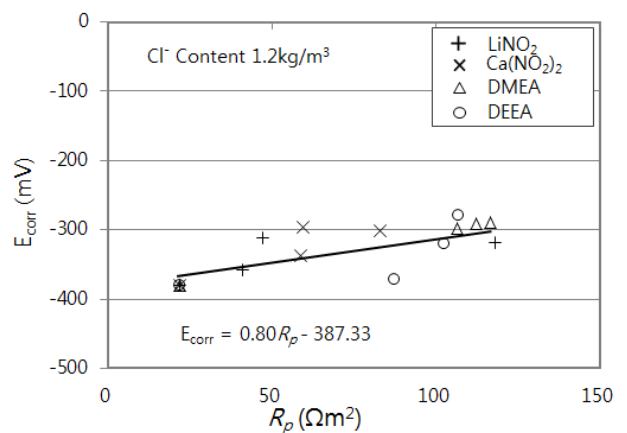


Fig. 14 Relationship between Polarization Resistance and E_{corr}

5. 결론

부동태피막형 무기계 방청제와 흡착형 유기계 방청제를 대상으로, 시멘트세공용액을 모사한 포화 수산화칼슘 수용액 내에서 염화물이온 농도와 방청성분 몰비를 변수로 하여 전기화학적 방법으로 방식성능 평가 실험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 방식성능 확보기준인 부식전위 -350mV 이상으로 평가하면 무기계 방청제에 비해 유기계 방청제의 방식성능이 우수한 것으로 나타났으며, 무기계 방청제인 LiNO_2 과 유기계방청제인 DMEA 및 DEEA는 상대적으로 적은 방청제를 사용하여도 그 방청성능이 확보되었고, 특히 유기계 방청제인 DMEA는 염화물이온함량이 높아도 그 방청제 사용량은 매우 적어 경제적으로도 효과적인 것으로 판단된다.
- (2) 무기계 방청제인 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 및 LiNO_2 과 유기계 방청제인 DMEA와 DEEA의 방청몰비에 따른 부식전위와 부식속도를 분석한 결과, 무기계 방청제는 방청몰비 약 1.2 이상에서 방식성능을 확보하는 것으로 나타났고, 유기계 방청제는 방청몰비 약 0.3 이상에서 방식성능을 확보하는 것으로 나타났다.
- (3) 방청몰비가 증가할수록 분극저항의 값은 전체적으로 커지는 경향을 나타내었으나, 방청몰비가 클수록 분극저항 측정값의 편차는 크게 나타나 분극저항을 방식성능의 지표로 평가하는 것은 적절하지 않다고 판단된다.
- (4) 부식속도와 분극저항, 부식속도와 부식전위의 관계는 선형 반비례 경향을 나타냈고, 분극저항과 부식전위는 선형 비례하는 것을 알 수 있었으며 부식전위, 부식속도, 분극저항과의 상관관계는 유기계와 무기계 방청제에서 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구 (과제번호:20120000740)와 (주)비앤비 실험의 일부로 지원에 감사드립니다.

References

1. Ann, K. Y., Jung, H. S., Kim, H. S., Kim, S. S., Moon, H.

Y., "Effect of calcium nitrite-based corrosion inhibitor in preventing corrosion of embedded steel in concrete", *Cement and Concrete Research*, Vol. 36, Issue 3, 2006, pp.530-535.

2. Ann, K. Y., Song, H. W., "Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete", *Corrosion Science*, Vol. 49, Issue 11, 2007, pp.4113-4133.

3. Ann, K. Y., "Enhancing the Chloride Threshold Level for Steel Corrosion in Concrete", Imperial College, UK, Doctoral Thesis, 2005, pp.1-254.

4. Charles K. Nmai, "Multi-functional organic corrosion inhibitor", *Cement and Concrete Composites*, Vol. 26, Issue 3, 2004, pp.199-207.

5. Cho, H. K., Yoo, J. H., L, H. S., "Experimental Study on the Penetration Depth and Concentration of Corrosion Inhibitor Using Press-in Method Into the Inside of Concrete", *Journal of the Korea Institute for Structural Maintenance and Inspection*, Vol. 13, No. 5, 2009, pp.160-168 (in Korean).

6. Glass, G. K. and Buenfeld, N. R., "The Presentation of the Chloride Threshold Level for corrosion of Steel in Concrete", *Corros Sci.*, Vol. 39, No. 5, 1997, pp.1003-1013.

7. Manfredi, C., Mozhi, T. A., Wilde, B. E., "Corrosion of carbon steel in saturated brine at 150C-the effects of pH", *National Association of Corrosion Engineering*, Vol. 45, No. 2, February 1989, pp.172-177.

8. Moon, B. C., Yoo, J. H., Lee, H. S., Lee, M. S., "An Experimental Study on the Development of Mortar Setting Time Control of Nitrate Corrosion Inhibitor and the Evaluation of Corrosion Protection Effect for Electrochemical", *Journal of the Architectural Institute of Korea*, Vol. 25, No. 1, January, 2009 (in Korean).

9. Saraswathy, V. and Song, H. W., "Performance of Galvanized and Stainless Steel Rebars in Concrete under Macrocell Corrosion Conditions", *Mat Corrosm*, Vol. 56, No. 10, 2005, pp.685-691.

10. So, H. S., "Environmental Influences and Assessment of corrosion Rate of Reinforcing Bars using the Liner Polarization Resistance Technique", *Journal of the Architectural Institute of Korea*, Vol. 22, No. 2, February, 2006 (in Korean).

11. Song, H. W. And Ann, K. Y., "Chloride Threshold Level for Corrosion of Steel in Concrete", *Corros Sci.*, Vol. 49, Issue 11, 2007, pp.4113-4133.

12. Song, H. W., Lee, C. H., Ann, K. Y., "Factors Influencing Chloride Transport in Concrete Structures Exposed to Marine Environment", *Cem Concr Comp*, Vol. 30, Issue 2, 2008, pp.113-121.

13. Song, H. W., Lee, C. H., Lee, K. C., Ann, K. Y., "A Study on Chloride Threshold Level of Polymer Inhibitive Coating Containing Calcium Hydroxide", *Journal of the Korea Concrete Institute*, Vol. 20, No. 6, December, 2008, pp.713-719 (in Korean).

14. Song, H. W., Lee, C. H., Lee, K. C., Ann, K. Y., "A Study on Chloride Threshold Level of Blended Cement Mortar Using Polarization Resistance Method", *Journal of the Korea Concrete Institute*, Vol. 21, No. 3, June, 2009, pp.245-253 (in Korean).

Received : 03/19/2013
Revised : 04/10/2013
Accepted : 04/15/2013

요 지

본 연구에서는 부동태피막형 무기계 방청제와 흡착형 유기계 방청제를 대상으로, 시멘트세공용액을 모사한 포화 수산화칼슘 수용액내에서 염화물이온 농도와 방청성분 몰비를 변수로 하여 Potentiostat을 사용하여 부식전위, 부식속도, 분극저항을 측정하여 방청성능을 평가하였다.

그 결과, 무기계 방청제는 방청몰비 약 1.2 이상에서 방청성능을 확보하는 것으로 나타났고, 유기계 방청제는 방청몰비 약 0.3 이상에서 방청성능을 확보하는 것으로 나타났다. 또한, 부식속도와 분극저항, 부식속도와 부식전위의 관계는 선형 반비례 경향을 나타냈고, 분극저항과 부식전위는 선형 비례하는 것을 알 수 있었으며, 부식전위, 부식속도, 분극저항과의 상관관계는 유기계와 무기계 방청제에서 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

핵심 용어 : 유기계 방청제, 무기계 방청제, 전기화학적 기법, 분극저항, 부식전위, 부식속도, 아미노알코올유도체
