

아질산칼슘 방청제를 사용한 시멘트 경화체 내의 염소이온 거동 특성

Characteristics of Chloride Ion Behavior in an Cement Matrix Using Calcium Nitrite Inhibitor

신민철¹ · 안기용^{2*}Min-Cheol Shin¹ · Ki-Yong Ann^{2*}

(Received May 18, 2024 / Revised May 25, 2024 / Accepted May 28, 2024)

The present study concerns the inhibition of Calcium Nitrite Inhibitor($\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$) in mortar contaminated by chloride ions. Thus, the corrosion resistance and chloride transport were measured for the mortar containing calcium nitrite inhibitor. As a result, an increase in the dosage of calcium nitrite inhibitor resulted in an increase in the chloride threshold concentration for reinforcement corrosion, while the rate of chloride transport was accelerated. However, the calcium nitrite inhibitor could not guarantee the time to corrosion, due to the increased mobility of chlorides. To ensure the passivity of steel, the dosage of calcium nitrite inhibitor must exceed a certain dosage, ranging from 2.0~3.0 % by cement weight.

키워드 : 방청제, 철근부식, 염화물이온, 시멘트모르타르, 확산계수**Keywords** : Inhibitor, Steel corrosion, Chloride ion, Cement mortar, Diffusion coefficient

1. 서론

철근 콘크리트 구조물의 내구성 확보는 안전과 직결되는 매우 중요한 문제이다. 하지만 대기오염, 염해 등의 열악한 환경 조건으로 인해 철근의 부식이 발생하면서 구조물의 내구수명이 단축되는 문제가 지속적으로 발생하고 있다. 콘크리트 속에 있는 철근의 부식은 콘크리트 구조물의 안전성과 내구성을 저하시키는 주요 요인이며, 이를 해결하기 위한 효과적인 방법으로 다양한 방청제가 개발되어 실제 현장에 적용되어 오고 있다. 일반적으로 방청제는 반응 방식에 따라 무기계가 주류인 양극 반응제와 흡착형의 혼합 반응제로 구분되며 전자의 경우는 부분 계면화 과정을 통해 방청 작용을 하게 되며, 철 이온의 산화에 의해 철근 주변에 보호막을 형성하게 된다.

화학 방청제는 염화물 또는 탄산염과 같은 부식 환경에 노출된 콘크리트로부터 철근의 부식을 방지하기 위해 널리 사용되어 왔다. 특히 아질산염 기반 억제제는 NaNO_2 , SnNO_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 와 같이 부식을 방지하는 데 탁월한 효과가 있어 자주 사용되었다. 그러

나 이러한 억제제는 콘크리트 물성에 적합하지 않은 경우가 많아 콘크리트 혼합물에 사용하는 데 상당한 제약이 있다.

방청제의 종류와 배합비, 환경조건 등에 따라 방청제의 효과가 다르게 나타날 수 있으며, 예를 들어 아질산나트륨(NaNO_2), 벤조산나트륨($\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$) 등의 화학 방청제는 장기간 사용함에 따라 콘크리트 강도발현에 나쁜 영향을 미치는 것으로 나타났다(Craig and Wood 1970; Treadaway and Russell 1968; Lewis et al. 1956). 뿐만 아니라, 콘크리트 내 과도한 나트륨의 함량은 알칼리 실리카 반응에서 잠재적으로 문제가 될 수도 있으며, 아질산주석(SnNO_2) 방청제의 경우는 효과가 거의 미미한 수준의 결과를 나타내었다(Hope and Ip 1989).

한편, 아질산칼슘($\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$) 방청제는 1970년대에 충분한 시험을 통하여 고속도로 및 해양구조물 등 다양한 철근콘크리트 구조물에 적용되어 염소이온에 의한 철근부식에 매우 효과적인 결과를 나타낸 것으로 보고된 바 있다(Berke and Weil 1994). 이러한 아질산칼슘 방청제의 부식억제 메커니즘은 부동태 피막의 생성 및 안정화와 관련이 있다. 철 이온은 부동태 피막의 결합에서 아질산염

* Corresponding author E-mail: kann@hanyang.ac.kr

¹한양대학교 건설환경시스템공학과 박사과정 (Dept. of Civil & Environmental System Eng., Hanyang University, Kyonggi, 15588, Korea)²한양대학교 건설환경공학과 교수 (Dept. of Civil and Environmental Engineering, Hanyang University, Kyonggi, 15588, Korea)

이온과 반응하여 다음 식(1)과 같이 보다 안정적인 산화철을 형성한다(Gaidis and Rosenberg 1979).



철근 주변에 염소 이온이 존재하는 경우 아질산염과 염소이온은 부동태 피막 파괴로 인하여 철(Fe^{2+})이온과 결합을 하려고 한다. 아질산염과 염소이온의 상대적 농도에 따라 반응의 유형이 결정된다. Bolzoni et al.(2022)의 연구에 의하면, 염소이온 농도가 아질산염 농도보다 높으면 철근의 부식가능성이 높아진다고 하였다. 대부분의 아질산칼슘 방청제에 대한 연구는 적절한 사용량을 평가하기 위해 부식개시 시기의 염소이온량은 고려하지 않고 $[\text{NO}_2^-]:[\text{Cl}^-]$ 의 몰 비율에만 초점을 맞추었다. 그 결과, 아질산칼슘 방청제의 임계 염화물 농도에 대한 영향은 거의 보고되지 않고 있으며, 이 방청제의 특성을 충분히 고려하지 않아 내구 수명을 확보하기 위한 사용량이 잘못되는 경우가 발생하였다(Menuucci et al, 2009; Ormellesse et al, 2006; Zheng et al, 2014).

본 연구에서는 아질산칼슘 방청제를 함유한 시멘트 모르타르의 부식 억제 효과를 정량적으로 평가하기 위하여 염소이온을 시멘트 모르타르 배합시 투입한 경우와 외부로부터 시멘트 경화체로 침투하는 경우에 대한 임계염화물 농도를 측정하여 분석하였다. 그리고, 시멘트 모르타르 시편내의 염화물은 확산을 통해 운반된다고 가정하여 모르타르를 염소이온 용액에 침지한 상태에서 염화물 이동 속도를 측정하여 표면염화물과 확산계수로 나타내었다.

2. 실험 개요

2.1 재료 및 시편 제작

염화물에 의한 부식 저항성에 미치는 영향을 최소화하기 위하여 콘크리트 배합에서 결합재는 보통포틀랜드시멘트를 사용하였으며, 본 연구에 사용된 보통포틀랜드시멘트의 화학적 조성은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Chemical composition of OPC

| CaO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | MgO | SO ₃ | K ₂ O | Na ₂ O ₃ |
|-------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------|-----------------|------------------|--------------------------------|
| 63.98 | 5.97 | 18.44 | 4.16 | 1.61 | 3.42 | 1.24 | 0.34 |

시멘트 모르타르의 혼합 비율은 물-결합재비는 40 %이며, 보통포틀랜드시멘트와 잔골재의 비율은 2.45로 고정하였다. 방청제

는 30 %의 아질산칼슘($\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$) 용액(이하 방청제로 약함)을 시멘트 중량 대비 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 및 4.0 %로 5단계로 변화시켜가며 사용하였으며, 모르타르 유동성을 고려하여 혼합수에 포함하여 배합하였다.

본 연구에서는 염소이온이 시멘트 경화체 내부에 존재할 경우와 외부에서 침투하여 들어갔을 경우 방청제를 혼입했을 때 염소이온 거동을 평가하고자 하였다. 이를 위하여 시멘트 모르타르 내부로의 염소이온 공급은 모르타르 제조시 동시에 투입하는 경우(A형)와 시편을 제작한 후 4 M의 NaCl용액에 침지시켜 외부에서 침투하는 경우(B형)의 두 가지 유형의 모르타르를 제조하였다.

A형의 경우, 시멘트 모르타르 내부의 염화물의 농도는 시멘트 중량 대비 1.0 %까지는 0.2 %간격, 3.0 %까지는 0.5 %간격, 그 이후는 1 % 간격으로 하여 총 12단계로 설정하였으며, 철근은 연강($\text{Ø}10 \times 100 \text{ mm}$)을 사용하여 피복두께 15 mm로 매립하였다. 모르타르를 제작하기 전에 철근표면의 밀스케일(Mill scale)을 산(acid)으로 제거한 다음 아세톤으로 깨끗이 닦은 후에 사용하였다. 그리고 철근 헤드의 돌출된 부분은 시멘트 페이스트로 마스킹한 다음 열수축 밴드로 감고, 다른 쪽 끝부분은 철근 표면 노출 면적을 보장하기 위해 길이 60 mm로 유지하도록 동일한 방법으로 마스킹하였다. Fig. 1(a)와 같이 모르타르는 원주형 몰드($\text{Ø}40 \times 110 \text{ mm}$)로서 철근은 중앙에 배치하여 모르타르 시편체를 제조한 후 28일 동안 양생하였다. 그런 다음 부식을 촉진시키기 위하여 시편체를 건습 반복을 실시하였다. 3일 습식(상대습도 95 % 챔버에 폭로), 4일 건식(공기중 양생)를 1 사이클로서 총 20사이클 반복 노출시킨 후에 철근의 부식 정도를 모니터링하였으며, 갈바닉 전류와 분극저항 측정은 습식과정 종료 후에 실시하였다.

한편, 외부로부터 염소이온을 공급하는 B형의 경우, 측정면의

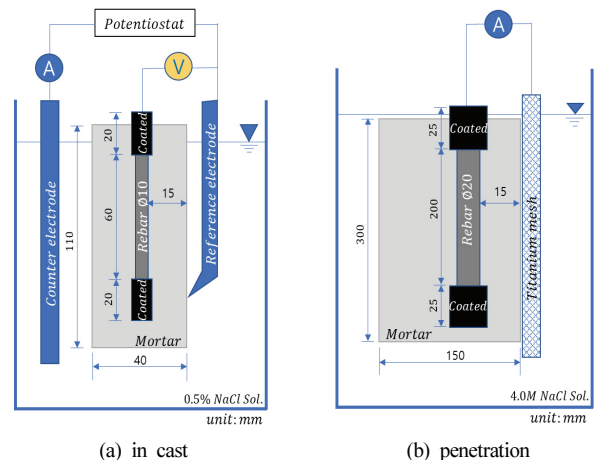


Fig. 1. Schematic of the mortar specimen for steel corrosion monitoring

피복두께를 15 mm로 매립하였으며 150 × 150 × 300 mm 크기의 모르타르 시편을 제조하였다(Fig. 1(b) 참조). 철근(Ø20 × 250 mm)은 모르타르 제조 직전에 앞에서 서술한 방법으로 전처리한 후에 노출길이 200 mm로 하였다. 시험체를 28일 양생 후 48시간 동안 증류수에 침지하여 포화시킨 다음 4.0 M NaCl 용액에 50주 동안 침지한 후 깊이별 염화물 농도와 확산계수를 계산하였다.

2.2 부식 모니터링

시험체 내부 철근의 부식 측정은 시험체의 종류에 따라 달라져 측정하였으며, A형의 경우 20회의 건습 사이클을 완료한 후 선형분극을 통해 철근의 부식을 측정하였다. 분극 스캔 속도는 0.1 mV/sec로 분극 저항을 결정한 다음, 이 값을 사용하여 식 (2)에 주어진 옴(Ohm)의 법칙에 따라 부식 전류 밀도를 계산하였다.

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (2)$$

여기서,

I_{corr} : 부식전류 밀도

R_p : 분극 저항

B: 부식 전위

본 연구에서는 부식 상태에 대해 부식전위(B)의 전위차를 26 mV로 하여 측정하였다. 그런 다음 철근을 추출하여 철근의 녹은 염산(0.1 M HCl)을 주성분으로 하여 제조한 용액에 1분간 담근 후 1분간 솔질하여 물리화학적으로 모든 녹이 제거될 때까지 반복하였다. 이 과정은 부식되지 않은 철근에 대해서도 동일하게 적용하여 오차를 줄였으며, 그런 다음 철근의 무게를 측정하여 식 (3)과 같이 철근 표면에 형성된 녹으로 인해 발생하는 철근의 중량 손실을 측정하였다.

$$M_{loss} = \frac{M_n - M_{re}}{M_n} \times 100(\%) \quad (3)$$

여기서,

M_{loss} : 중량 손실

M_n : 부식되지 않은 철근의 무게

M_{re} : 녹을 제거한 후의 철근 무게

염화물이 외부에서 침투한 시험체(B형)는 갈바닉 전류를 통하여 철근부식을 모니터링하였다. 철근을 외부 티타늄 메쉬에 연결하여 4 M의 NaCl 용액내의 시험체 표면에 거의 접하도록 배치하였

다. 갈바닉 전류를 측정하기 위해 철근과 메쉬 사이에 10 kΩ 저항을 연결한 후 매주 전압강하를 측정하여 철근의 표면적에 대한 갈바닉 전류를 측정하였다. 50주 동안 모니터링한 결과, 부식이 발생하기 시작되는 것을 갈바닉 전류의 급격한 증가로 확인할 수 있었다(Ann and Buenfeld 2007). 갈바닉 전류 모니터링을 종료한 후, 시험체의 깊이별로 염화물 이온에 대하여 프로파일링하였다. 4 M의 NaCl 용액에 50주 동안 침지한 후 염화물 침투속도가 결정되면 부식 개시 시점의 철근 깊이에서 염화물 농도가 결정됨과 동시에 방청제를 함유한 모르타르에서 염화물 이온의 이동성을 평가하였다.

2.3 염화물 침투

4.0 M NaCl 용액에 50주 동안 침지한 모르타르 시험체를 1.0 mm 단위로 철근의 매립 깊이까지 분쇄하여 염소이온 농도를 프로파일링하였으며, 시험 과정을 요약하면 다음과 같다. 우선 깊이별 분말 샘플을 채취한 후 300 µm 체에 통과한 시료의 무게를 측정하고 50 ml 증류수에 희석하여 현탁액 시료를 만들었다. 염화물을 추출하기 위해 현탁액을 자석 교반기로 30초 동안 교반한 다음 1분 동안 끓인 후 0.1 M 질산을 첨가하고 추가로 교반하여 산가용성 염화물을 추출하였다. 추출된 시료를 냉각시킨 후 현탁액을 여과지로 거른 다음 염화물 용액을 얻었다. 그런 다음 질산은(AgNO₃) 적정을 통해 염화물 이온의 농도를 측정하였다.

염화물 프로파일을 사용하여 염화물 이온이 모르타르에서 확산에 의해서만 이동한다고 가정하고 식 (4)와 같이 Fick의 제2법칙으로 염화물 이동을 평가하였다.

$$C(x,t) = C_s \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (4)$$

여기서,

$C(x,t)$: t 시점의 x 깊이에서의 염화물 농도

C_s : 표면 염화물 농도

D: 확산계수

erf(): 오차 함수

한편, 염화물 침투성을 평가하기 위하여 재령 7, 28 및 91일에 원통형(Ø100 × 50 mm)으로 동일하게 제조한 시멘트 모르타르 시편을 이용하여 급속염화물침투시험을 통하여 실시하였다. 시험에 사용된 시편의 측면은 에폭시수지로 도포하여 밀봉하고, 시편의 양쪽 끝은 각각 30 % NaCl 용액과 0.3 N NaOH 용액에 접촉하도록 하였다. 시편 표면에 금속 메쉬를 배치한 후 60 V 직류 전원

공급 장치에 연결하여 6시간 동안 전류를 흘려 매 30분 마다 양쪽 끝 사이의 전류를 측정하여 식 (5)를 이용하여 총통과전하량을 산출하였다(ASTM 2022).

$$Q = 900(I_0 + 2I_{30} + 2I_{60} + \dots + 2I_{300} + I_{360}) \quad (5)$$

여기서,

Q: 통과전하량(coulomb)

I_0 : 전압 인가 직후 전류(amperes)

I_t : 전압을 가한 후 t분 경과 후의 전류(amperes)

3. 실험결과 및 고찰

3.1 방청제를 사용한 모르타르의 부식거동

염화물로 인하여 발생하는 철근 부식에 대하여 시멘트 모르타르 내 방청제의 저항성을 평가하기 위해 A형 시험체를 사용하여 건습 반복 사이클 20회를 완료한 후 철근의 부식 전류 밀도를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 시멘트 모르타르 내 철근의 부식 정도는 방청제의 사용량과 혼합된 염화물 농도에 따라 달라지며, 방청제 사용량에 관계없이 염화물 혼입율에 증가함에 따라 부식전류 밀도가 증가하는 것을 알 수 있다.

Fig. 2에서 알 수 있듯이, 염화물 혼입량이 0.2 또는 0.4 %인 낮은 영역에서 부식 전류 밀도는 0.1 mA/m^2 미만으로 나타나 부식이 무시할 수 있을 정도로 미미한 것으로 나타났다. 그러나 방청제의 사용량에 따라 염화물 농도가 높아질수록 부식 정도가 급격히 증가하였다.

예를 들면, 0.6 % 염화물에서 방청제를 사용하지 않은 모르타르 시편은 약 1.0 mA/m^2 이상의 전류가 발생하였으며, 그 후 염화물 농도가 증가함에 따라 부식 전류 밀도가 더욱더 증가하였다. 또한, 3.0 % 염화물에서는 부식 전류 밀도가 $1,000 \text{ mA/m}^2$ 에 도달한 것을 확인하였으나 방청제를 사용하였을 경우 부식 정도가 다소 완화된 것을 알 수 있다.

방청제를 0.5 % 사용한 경우, 부식 억제 효과는 기준모르타르와 비교하면 거의 차이가 없었으나 부식 전류 밀도는 방청제의 사용량이 증가함에 따라 더욱 낮은 값을 나타내었다. 특히, 주목할 만한 점은 염화물이 3.0~5.0 %로 혼합하여 제조한 시멘트 모르타르의 경우, 방청제를 1.0 및 2.0 % 사용한 경우의 부식전류밀도는 방청제를 사용하지 않은 기준 모르타르보다 훨씬 높은 $10,000 \text{ mA/m}^2$ 이상의 결과를 나타내었다. 그러나 방청제 3.0 및 4.0 %에서 부식 전류 밀도는 모든 염화물 혼입율에서 항상 기준 모르타르

보다 더 낮았으며, 이는 방청제의 사용량이 높을수록 염화물에 대한 예방 특성을 유지할 수 있을 것으로 판단된다.

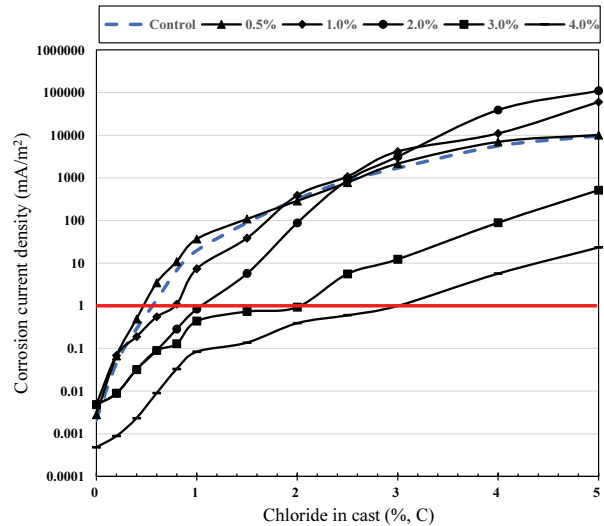


Fig. 2. Corrosion current density for steel in mortar containing various dosages of inhibitor with 20 cycles of the wet and dry exposure

일반적으로 부식이 약 1.0 mA/m^2 에서 시작된다고 가정할 때, 부식에 대한 염화물의 임계 농도와 관련하여 방청제는 부식 개시에 대한 저항성을 향상시키는 데 매우 효과적이다(Ann and Buenfeld 2007). 방청제를 사용하지 않은 염화물의 임계 농도는 시멘트 중량 기준으로 약 0.41~0.52 %로 나타났으며, 방청제 사용량이 0.5 %에서는 임계 농도와 비슷한 범위로 억제 효과가 미미하였다. 그러나 방청제의 사용량이 증가함에 따라 임계농도도 증가하였다. 예를 들어, 방청제를 4.0 % 사용하면 염화물 임계농도는 약 3.0 %로 더 높은 범위를 나타낸 반면, 3.0 %의 경우 임계농도가 약 2.0 %로 나타났다. 방청제의 내식성을 확인하기 위해 Fig. 3과 같이 건습 반복 사이클 20회를 완료한 후 녹 발생으로 인한 중량 손실을 측정하였다. 클라크 용액에서 녹을 제거하는 과정에서 부식하지 않은 철근에 대해 0.201 %의 손실이 발생하여 이를 고려하여 각각에 대한 중량 손실을 계산하였다. 예상대로 중량 손실은 염화물의 농도와 방청제의 사용량에 많은 영향을 받았으며, 주지하는 바와 같이 모르타르의 염화물 농도가 증가함에 따라 중량 손실이 증가하는 것은 분명하다.

기준 모르타르의 경우, 중량 손실은 5.0 % 염화물에서 약 2.0 %로 나타났으며, 0.4 % 염화물에서도 손실은 대부분 미미하였다. 그러나 방청제의 사용량을 증가시키면 중량 손실이 감소하는 반면, 3.0~5.0 %와 같이 염화물 농도가 높을수록 방청제를 사용한

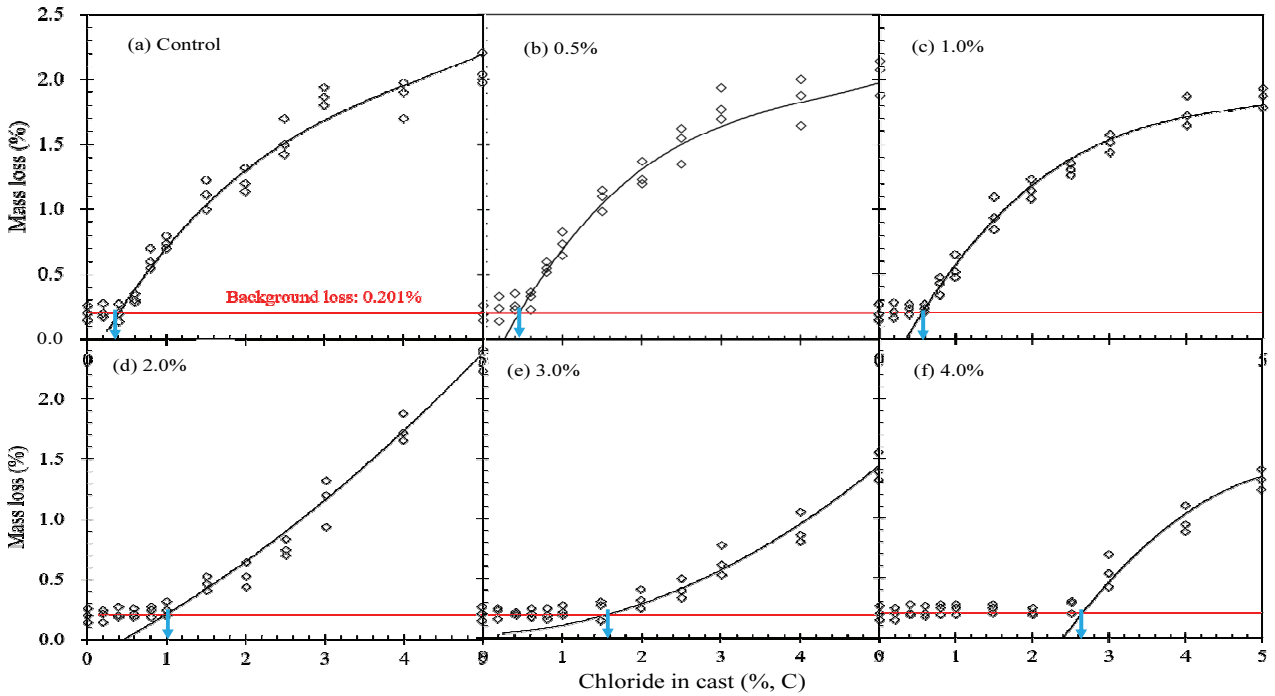


Fig. 3. Mass loss for steel arising from rust formation in mortar containing various dosages of inhibitor with chloride in cast after 20 cycles of the wet and dry exposure

중량 손실은 오히려 더 높아졌다. 예를 들어, 0.5~2.0 % 범위의 방청제를 첨가하면 3.0 % 이상의 염화물에서 기준 모르타르에 비해 더 높은 중량 손실이 발생하였다. 중량 손실에 대한 결과는 부식 전류 밀도와 잘 일치하였으며, 이는 부적절한 사용량이 더 높은 부식 조건에 대한 부식의 반응성을 향상시킬 수 있을것으로 판단된다. 중량 손실에 대한 결과를 통해 임계 농도를 결정할 수 있으며, 이 값은 일반적으로 부식 전류 밀도에서 얻은 값과 비슷한 범위에 있는 것으로 나타났다.

3.2 방청제를 사용한 모르타르의 부식개시시기

부식 개시시기를 확인하기 Fig. 4와 같이 방청제의 사용량에 따른 갈바닉 전류를 50주 동안 모니터링하였다. 그 결과 모든 시험체에서 갈바닉 전류의 급격한 증가가 항상 명확하게 관찰되었으며, 특히, 방청제를 0.5 % 사용한 경우 갈바닉 전류가 초기에는 1.0 mA/m² 미만으로 기준 시멘트 모르타르와 유사하게 나타났으나 10주 이후에는 갑자기 수십 mA/m²로 급증하였다. 이 현상은 방청제의 사용량이 높을수록 더 명확하게 관찰되었는데, 사용량이 2.0~4.0 %에서 패시브 상태의 갈바닉 전류는 방청제를 사용하지 않은 기준 시험체보다 훨씬 더 높게 나타났다. 이는 부식 상태에서 기준 시험체와 비교하였을 때 비슷하거나 더 높은 값을 나타내었

으며, 부식 상태에서는 갈바닉 전류가 다시 더 높아져 100 mA/m² 이상의 범위까지 나타났다.

방청제를 함유하지 않은 기준 모르타르의 갈바닉 전류는 0.001~0.08 mA/m² 범위에서 매우 낮았고, 부식 상태의 값은 23.2~46.5 mA/m²로 나타났다. 방청제의 사용량이 증가함에 따라

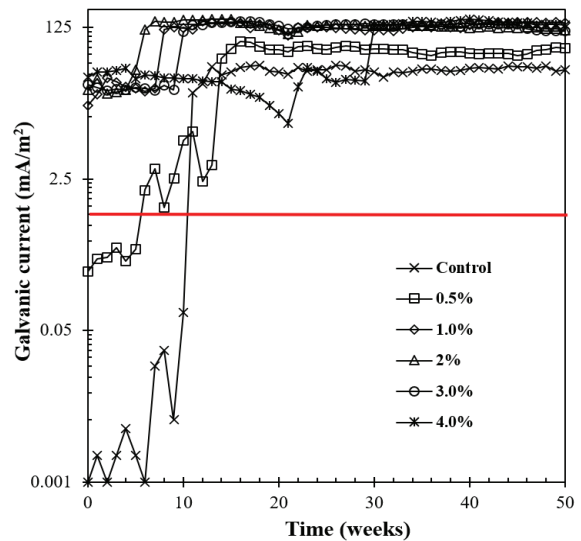


Fig. 4. Galvanic current for steel in mortar containing various dosages of inhibitor

패시브 상태의 갈바닉 전류는 15.5~45.1 mA/m² 범위로 나타낸 반면 부식성 갈바닉 전류는 약 100~150 mA/m²로 더 높은 범위를 나타내었다. 또한 일단 부식이 시작되면 갈바닉 전류가 더 높은 범위에서 발생하여 방청제를 사용하면 부식이 더 많이 전파될 수 있으므로 부식진행속도를 늦추기 위해서는 최적의 방청제 사용량을 선정해야 할 것으로 판단된다. 방청제 첨가에 따른 부식개시 시기에 대한 영향은 거의 없는 것으로 판단되며, 방청제 사용 유무에 관계없이 부식개시 시기는 대부분 평균 4~13주로 비슷한 범위로 나타났다. 4.0 %의 방청제를 사용한 경우의 부식개시시기는 20~29주로 크게 증가하였으나 다른 시험체의 경우 50주를 초과하는 경우에도 부식이 시작되지 않은 것으로 보아 방청제의 사용량이 많을 경우 부식성이 높은 환경에 대한 철근의 내식성을 충분히 보장할 수 있을 것으로 판단된다.

갈바닉 전류 모니터링 결과로부터 일단 부식이 시작되면 염화물 침투 속도는 염화물 프로파일 결과와 더불어 부식개시시기를 알 수 있어 임계 염화물 농도를 결정하는 데 사용할 수 있다. 본 연구에서는 50주 동안의 모니터링이 완료된 시점에 염화물 프로파일 결과를 얻은 다음 부식개시 시점에 철근 깊이에서의 염화물 농도를 결정하였다.

한편, Fig. 5는 A형시험체와 B형시험체를 이용하여 선형분극 (Linear polarisation)과 갈바닉전류 모니터링으로 구한 임계염화물량을 방청제의 사용량에 따라 나타낸 것이다. 갈바닉 전류 모니터링에서 부식이 시작되면 염화물 프로파일로 염화물 침투 속도를 바탕으로 임계 염화물 농도를 결정할 수 있으며, 본 연구에서는 철근 부식에 대한 염화물의 임계농도는 다양한 염화물을 선혼입한 시멘트 모르타르내 철근의 선형분극법과 중량손실 그리고 4 M의 NaCl 용액에 50주 동안 침지시켜 염화물 침투에 의한 철근의 갈바닉 전류를 모니터링하여 부식개시 시점을 감지하고 부식 개시 시점에 철근 깊이에서의 염화물 농도로 결정하였다. 임계 염화물 농도는 방청제의 사용량과 깊은 관계가 있는 것을 확인할 수 있으며, 방청제를 사용하지 않은 기준 모르타르의 경우 선형분극과 갈바닉 전류 모니터링에서 각각 0.47, 0.41 %로 가장 낮게 나타났다. 그리고 방청제를 0.5 %를 사용한 경우에는 기준모르타르의 경우와 차이가 미미하게 나타났으나 사용량을 증가할수록 임계농도는 증가하였다. 한편, 방청제 사용량이 4.0 %의 경우 3.04 및 3.17 %로서 기준모르타르의 값보다 약 6~8배 큰 값을 나타내었다. 이는 콘크리트 표면의 염화물 농도가 일반적으로 콘크리트 혼합물의 시멘트 중량 대비 2.0 %를 초과하는 경우가 없으므로 염해환경 하에서는 부식이 발생하지 않을 결과이다.

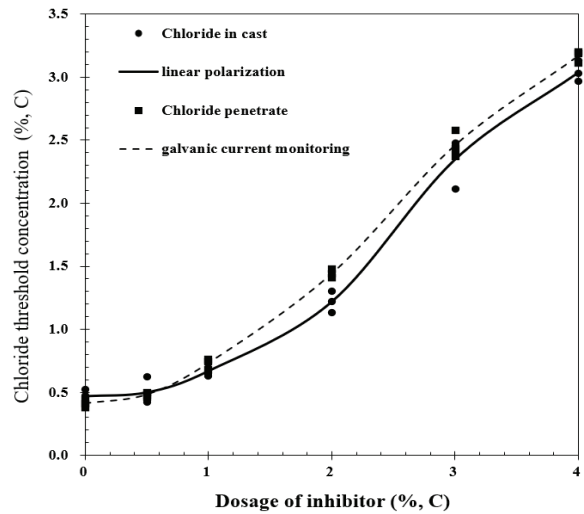


Fig. 5. Chloride threshold concentration for corrosion obtained from different experiments

3.3 방청제를 사용한 모르타르의 염화물 침투성

모르타르 시편을 4 M의 NaCl 용액에 50주 동안 침지한 상태에서 염화물 침투 속도를 측정하였으며, 각각에 대한 염화물 프로파일 실험 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 깊이별 염화물의 유입은 콘크리트 배합시 방청제를 첨가 유무에 따라 크게 달라진 것을 알 수 있다. 실제로 기준 모르타르의 경우 모든 깊이에서 염화물 유입이 가장 낮았으며, 방청제를 0.5 % 첨가한 경우와 유사한 프로파일 결과를 나타내었다. 방청제의 사용량이 증가함에 따라 모든 깊이에서의 염화물 농도는 기준 모르타르의 경우보다 높게 나타났다. 이는 표면염화물량이 더 높기 때문이라고 생각되며, 염화물 침투를 위한 농도 구배 증가로 이어질 수 있다.

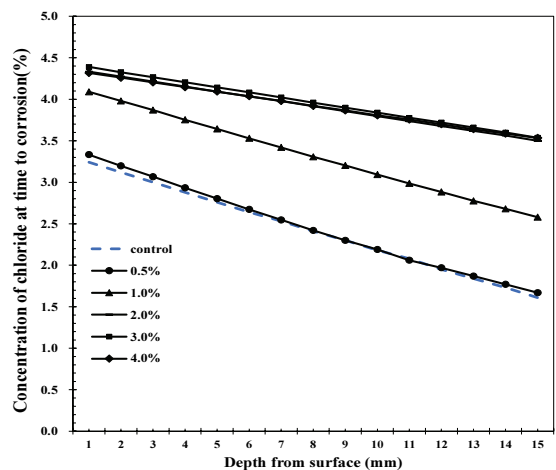


Fig. 6. Concentration of chloride at time of corrosion

염화물 프로파일을 사용하여 염화물 확산에 대한 변수를 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 표면 염화물량과 확산계수로 결정하였다. 이 그림에서 보는 바와 같이 확산계수와 표면염화물량은 방청제의 첨가에 따라 크게 영향을 받는 것을 알 수 있다. 예를 들어, 방청제를 0.5 % 사용한 경우의 확산계수는 기준 모르타르와 비슷한 범위로 나타난 반면 사용량이 1.0 %에서 $1.42 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 로 약간 증가한 후 사용량이 2 % 이상에서 확산계수가 급격하게 증가하였으며, 뿐만아니라 동시에 표면 염화물량도 증가한 것을 알 수 있다. 0.5 %를 사용한 경우와 기준 모르타르에서 표면 염화물량은 3.28~3.42 %로 유사하였고, 사용량이 1.0 % 이상에서는 4.15~4.42 %로 높게 나타났다. 이는 방청제를 첨가하면 시멘트 모르타르 표면에 염화물이 더 많이 축적될 수 있음을 시사한다. 그러나 이러한 표면 염화물 및 확산계수의 변수 값은 방청제의 사용량에 영향을 받지 않았지만 사용량이 특정 농도(본 연구에서는 사용량 1.0~2.0 %)를 초과하면 영향을 미치는 것으로 나타났다.

방청제의 사용량을 달리하여 제조한 시멘트 모르타르의 총통과 전하량을 측정하여 Fig. 8에 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있듯이, 재령 7일에서의 총통과 전하량은 방청제의 사용량에 관계없이 4,000 Coulomb 이상의 값으로서 'High' 수준을 나타내었으나 재령이 증가할수록 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 방청제의 사용량이 1 % 이상인 경우 재령 91일에 모두 2,000~4,000 Coulomb의 범위의 'Moderate' 범위의 결과 값을 나타낸 반면 사용량이 0.5 %에서는 기준 모르타르와 유사한 우수한 결과를 나타내었다.

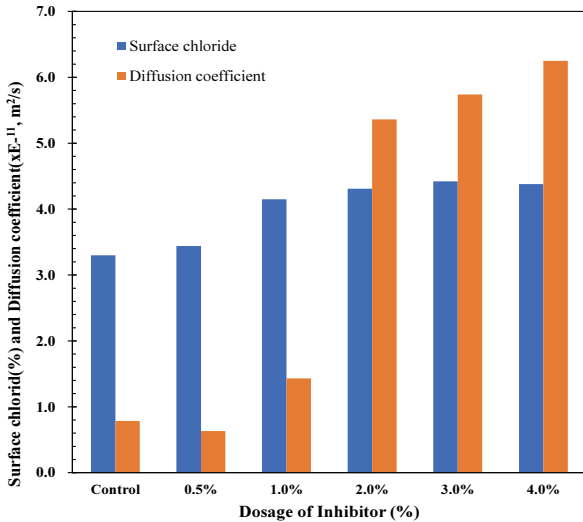


Fig. 7. Surface chloride and diffusion coefficient in mortar containing inhibitor immersed in 4 M NaCl solution

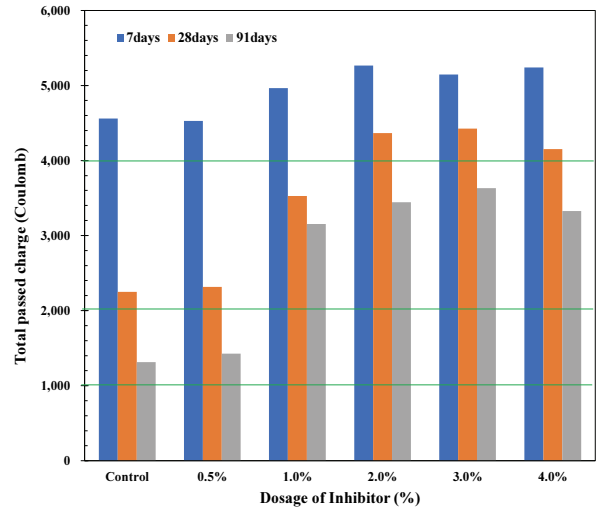


Fig. 8. Total passed charge through the mortar specimen containing inhibitor

4. 결론

본 연구에서는 내부식성 및 염화물 이송 측면에서 아질산칼슘 방청제의 방청 효과를 평가하기 위하여 염소이온을 2가지 방법으로 시멘트 모르타르에 혼합한 후 철근의 분극저항, 중량손실 및 갈바닉전류 모니터링과 급속염소이온침투시험을 실시하였으며, 그 결과 도출된 결론은 다음과 같다.

1. 부식 개시시기는 갈바닉 전류를 모니터링하여 4.0 M NaCl 용액에서 염화물이 침투한 모르타르 시편으로 확인할 수 있었다. 아질산칼슘 방청제의 사용량과 부식개시시기는 특별한 상관 관계가 없는 것을 확인하였으며, 부식개시시기가 20 주를 초과하는 최고 용량(시멘트 중량 대비 4.0 %)을 제외하고는 많이 지연되는 것으로 나타났다.
2. 임계 염화물 농도 측면에서 내부식성은 아질산칼슘 방청제를 혼합물에 첨가함으로써 향상되었으나, 낮은 첨가량으로는 임계 농도를 높이는 데 효과가 미미한 0.5 % 사용량을 제외한 나머지의 경우 내식성이 향상되었다. 방청제를 사용하지 않은 기준 모르타르의 경우 0.42 %를 생성한 반면, 사용량을 증가시키면 최대 3.0 % 또는 그 이상으로 임계 농도가 증가하였다.
3. 급속염소이온침투시험에서 시편을 통과하는 전하량은 재령과 아질산칼슘 방청제의 첨가에 영향을 받는 것으로 나타났다. 재령이 증가하면 총통과전하량이 감소한 반면, 아질산칼

슘 방청제를 첨가하면 염화물 침투성은 부정적으로 증가하였다.

4. 4 M의 NaCl용액에 시멘트 모르타르를 침지한 결과, 아질산칼슘 방청제를 첨가함에 따라 표면 염화물량과 확산계수가 크게 증가하였으나 염화물 이송 속도는 사용량에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

Conflict of interest

None.

감사의 글

본 연구는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2020R1A2C3012248).

References

Ann, K.Y., Buenfeld, N.R. (2007). The effect of calcium nitrite on the chloride-induced corrosion of steel in concrete, *Magazine of Concrete Research*, **59(9)**, 689–697.

ASTM C1202–22 (2022). Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete’s Ability to Resist Chloride Ion Penetration, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA.

Berke, N.S., Weil, T.G. (1994). World Wide Review of Corrosion Inhibitors in Concrete, in: Malhotra, V.M. (Eds.), *Advances in Concrete Technology*, CANMET Ottawa, Canada, 999–1022.

Bolzoni, F., Brenna, A., Ormellese, M. (2022). Recent advances in

the use of inhibitors to prevent chloride-induced corrosion in reinforced concrete, *Cement and Concrete Research*, **154**, 106719.

Craig, R.J., Wood, L.E. (1970). Effectiveness of corrosion inhibitors and their influence on the physical properties of Portland cement mortars, *Highway Research Record*, **328**, 77–88.

Gaidis, J.M. and Rosenberg, A.M. (1979). The mechanism of nitrite inhibition of chloride attack on reinforcing steel in alkaline aqueous environments, *Materials Performance(MP)*, **18(11)**, 45–48.

Hope, B.B., Ip, A.K.C. (1989). Corrosion inhibitors for use in concrete, *ACI Materials Journal*, **86(6)**, 602–608.

Lewis, J.I.M., Manson, C.E., Brereton, D. (1956). Sodium benzoate in concrete, *Civil Engineering*, **51(602)**, 881–882.

Mennucci, M.M., Banczek, E.P., Rodrigues, P.R.P., Costa, I. (2009). Evaluation of benzotriazole as corrosion inhibitor for carbon steel in simulated pore solution, *Cement and Concrete Composites*, **31(6)**, 418–424.

Ormellese, M., Berra, M., Bolzoni, F.A.B.I.O., Pastore, T. (2006). Corrosion inhibitors for chlorides induced corrosion in reinforced concrete structures, *Cement and Concrete Research*, **36(3)**, 536–547.

Treadaway, K.W., Russell, A.D. (1968). The inhibition of the corrosion of steel in concrete, *Highways and Public Works*, **36**, 19–21.

Zheng, H., Li, W., Ma, F., Kong, Q. (2014). The performance of a surface-applied corrosion inhibitor for the carbon steel in saturated Ca(OH)₂ solutions, *Cement and Concrete Research*, **55**, 102–108.

아질산칼슘 방청제를 사용한 시멘트 경화체 내의 염소이온 거동 특성

본 연구는 염소이온이 침투한 시멘트 모르타르에서의 아질산칼슘(Ca(NO₂)₂) 방청제의 방청 효과에 대한 실험적 연구이다. 이를 위하여 아질산칼슘 방청제를 함유한 시멘트 모르타르에 대하여 내부식성과 염화물 이동에 대한 실험을 실시하였다. 그 결과 아질산칼슘 방청제의 사용량을 증가하면 할수록 철근부식에 대한 염화물 임계 농도값이 증가한 반면, 염소이온의 이동속도는 빨라지는 것을 확인하였다. 그러나 아질산칼슘 방청제를 사용한 시멘트 모르타르의 경우 염소이온의 이동속도가 빨라서 부식 발생시간을 단언하는 것은 어려움이 있었다. 그러나 철근부식에 영향을 미치지 않을 아질산칼슘의 사용량은 본 연구의 범위에서는 시멘트 중량 대비 2.0~3.0% 수준의 결과를 나타내었다.