

천연해수에 침지된 콘크리트 내부의 철근부식거동에 미치는 염분의 영향에 관한 전기화학적 연구

김광근 · 류보현 · 김성종 · 김기준 · 문경만
한국해양대학교 부식방식공학 연구소

An Electrochemical Study on the Effect of Salt Affecting to Corrosion Behavior of Concrete Reinforced Steel in Natural Sea Water

KWANG-KUEN KIM, BOH-HYUN RYU, SEONG JONG KIM,
KI-JOON KIM AND KYUNG MAN MOON

Institute of Corrosion & Corrosion Control, Korea Maritime University, Pusan 606-791, Korea

KEY WORDS: Chloride ion 염소이온, Corrosion potential 부식전위, Friedel salts 프리델씨 염, Corrosion inhibitor 부식억제제

ABSTRACT: When the concrete structures were being made with sand containing chloride ion it was well known that corrosion rate of reinforced steel embedded in concrete with chloride ion was higher than that of concrete with no chloride ion. In this study, the operation of Friedel salts affecting the corrosion behavior of reinforced steel embedded in cement mortar was investigated with electrochemical view. Corrosion potential of reinforced steel embedded in cement mortar with sand containing chloride ion was shifted noble direction than that of cement mortar with no chloride ion after immersed 5 month in natural sea water and also corrosion current density decreased with shifting corrosion potential to noble direction. However Friedel salts appeared from surface to 2.5cm of inside direction of mortar specimen, which is located at $11.15^\circ(2\theta)$ in XRD analysis and the amount of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ by SEM photograph in cement mortar with chloride ion was larger than that of cement mortar with no chloride ion. Eventually it is suggested that Friedel salts was resulted from chloride ion and it acted as the corrosion inhibitor.

1. 서 론

최근 산업 사회의 급격한 발전과 함께 철근 콘크리트 구조물의 사용빈도 역시 날로 급증하고 있는 추세이다. 그리고 이러한 철근 콘크리트 구조물들은 가혹한 부식 환경인 해안 또는 해안 환경에 노출되는 경우도 많으며, 이런 경우 구조물의 내구성과 안전성 측면에서 콘크리트 내부의 철근의 부식문제는 매우 중요한 문제로 대두되어 왔다(Swamy *et al.*, 1988; Ozaki and Sugata, 1988). 특히 하천의 모래 고갈로 인한 해사 사용의 증대와 해양 분위기에서 해수의 침입으로 염소 이온에 의한 철근의 부식 촉진은 날로 그 심각성이 더해가고 있는 실정이며 이에 대한 대책으로 다양한 방식법이 적용되고 있다(전 등, 1992; 工藤, 1993; 宮川, 1994; 工藤, 1984).

그러나 염소 이온에 의한 부식촉진의 외형적 결과는 일반적인 부식현상과 같다고 할 수 있겠으나 다만 용액 속의 부식이 아닌 콘크리트 내부의 철근 부식에 미치는 염소 이온의 역할과 그 부식 매커니즘에 대해서는 현재 여러 각도로 연구가 진행되고 있으나 명확한 규명이 이루어지지 못한 상태이다(GLASS and Buenfeld, 1997). 또한 각국에서 규정한 염분허용량도 차이가 있어서 부식발생 임계염분량을 규정하는 것도 대단히 어려운 문제라고 사료된다. 예를 들면 알칼리 용액중에

침지한 철근의 부식발생을 관찰하여 염소 이온과 수산화 이온의 농도비 즉 Cl^-/OH^- 가 0.6값에 이르면 부동태가 파괴된다고 보고하였다(오 등, 1999; Erlin *et al.*, 1975). 그러나 콘크리트 내에서는 철근주위에 접해 있는 시멘트 수화물의 보호작용(bubble effect)에 의해서 상기한 농도비가 더 큰 값을 가질 수 있다고 보고하였다(GLASS and Buenfeld, 1997). 그리고 국내에서는 결합재 중량비로 임계총염소 이온량(total chlorides)을 0.45~0.93% 임계자유염소 이온량(free chlorides)을 0.11~0.13% 그리고 Cl^-/OH^- 의 임계 농도비를 0.17~0.26으로 보고한 바 있다(오 등, 1999). 한편 상기한 콘크리트 중의 염소이온은 시멘트 수화물과의 물리적 화학적 반응에 의해서 Friedel염($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)을 형성하여 콘크리트 내부에 고정되는 경우와 세공(細孔)용액 중에 녹아있는 자유염소이온의 두 가지 형태로 구분하고 있으며 서로 농도 평형을 유지하고 있는 것으로 알려져 있다(오 등, 1999).

그리고 최근의 보고에 의하면 이러한 염소이온의 구속(프리델씨 염 형성)은 주로 세공용액의 OH^- 이온 농도, 시멘트와 혼합재료의 화학성분 (C_3A , 알칼리 성분등) 및 분말도 등의 물리적 성질과 콘크리트 내부온도에 따라 좌우되며 대략 시멘트 중량의 0.4%까지 Friedel's salt로 고정된다고 보고하고 있다(남, 1998; 武若, 1998)

그리고 前報(김 등, 2000)에서는 염분이 첨가된 모사세공용 액에서 철근의 부식 거동을 고찰한 바 있으며 본 연구에서는 부식 임계염소 이온량에 근접한 적량의 염소이온을 첨가하여 콘크리트를 타설한 경우 콘크리트 내부의 철근의 부식거동에 미치는 콘크리트 물성의 경시변화를 고찰하고 동시에 첨가된 염분이 콘크리트 내부의 철근 부식거동에 미치는 영향에 대해서 전기화학적 관점에서 연구 고찰하였다.

본 연구는 콘크리트 내부에서 염분에 의한 Friedel염의 형성 및 모사세공 용액에서의 철근의 부식거동에 미치는 염분의 영향과 실제의 콘크리트 내부의 철근 부식거동에 미치는 염분의 영향의 차이점을 규명하는데 좋은 참고 자료가 되리라 기대된다.

2. 콘크리트 시험편 및 실험 장치 제작과 실험 방법

2.1 콘크리트 재료

시멘트는 국내 S사의 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였으며 시멘트의 일반적인 화학 조성은 Table 1과 같다.

Table 1 The chemical properties of ordinary portland cement

Item	Chemical Composition						Ignition Loss (ig.loss)	Insoluble Residue
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃		
Ordinary Portland Cement	21.0	4.5	2.5	63.5	0.9	1.0		
	~22	~6.0	~3.5	~66	~3.3	~2.0	0.5~1.3	
	.5			.0		0	0.2~0.9	

그리고 골재는 건재상에서 판매하고 있는 모래를 수도수에 24시간 동안 침지시킨 후 6회에 걸쳐 충분히 세척한 후 건조시켰으며 직경 1mm의 필터기로 걸러서 이물질 제거하고 균일하고 미세한 잔골재를 준비하였다.

그리고 배합수는 청수와 염수로 구분하였으며 염수는 0.3%NaCl (Cl⁻ : 1,800ppm) 수용액으로 하였다. 한편 콘크리트 내부의 철근은 KSD 3504의 10mm φ의 원형 철근이었으며 밀스케일(mill scale)을 제거하지 않은 생산출하 제품의 상태 그대로를 사용하였다.

2.2 시험편 및 실험 장치 제작

길이 200mm의 원형 철근 상단에 2mm φ의 구멍을 뚫어 리드선 연결부위를 만든 이후 노출면적 3.14mm² 만 남기고 테프론 테이프로 1차 피복하고 절연 테이프로 2차 피복하여 시험용 철근을 준비하였다. 이후 직경 100mm 높이 200mm의 원형몰드에 배합한 몰탈을 타설하고 철근이 몰드의 중심부에 고정시키기 위해서 몰드 하단부에서 50mm 상단지점까지 철근을 내린 후 전동 바이브레이타 타설장치로 다졌다. 이때 몰탈의 W/C비는 0.5로 하였으며 시멘트 : 모래 : 물의 중량비는 1 : 2 : 0.5로 배합하여 동일 조성의 시험편을 필요한 개수만큼 제작하였다.

또한 시험편의 양생은 몰드에 몰탈을 타설한 시점을 기준으

로 24시간 경과 후에 탈형하였으며 그늘진 곳에서 7일간 매일 2회 살포수를 분무하면서 대기 양생시켰다. 7일 대기 양생이 끝난 후 시험편의 상단부와 하단부에 에폭시를 도포하여 해수가 상단과 하단을 통하여 침투하는 것을 억제하였다.

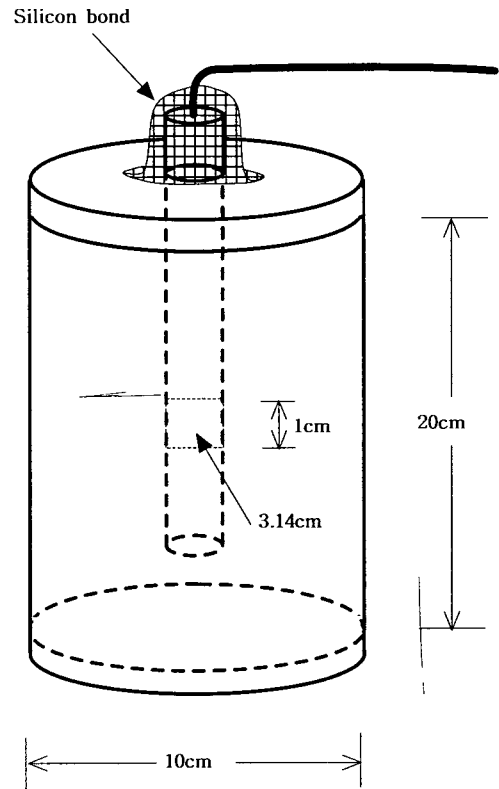


Fig. 1 Schematic diagram of concrete specimen

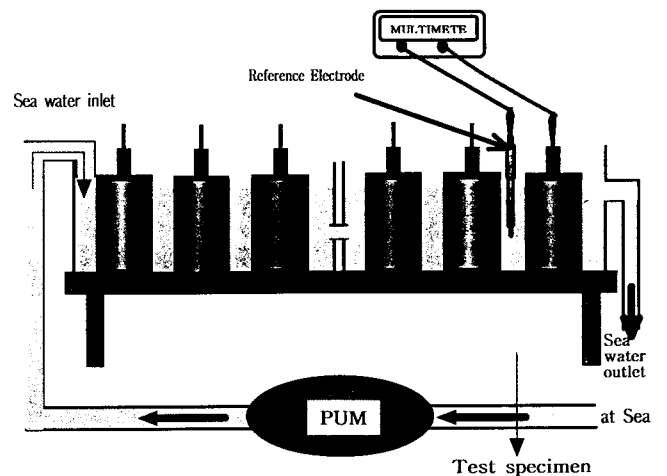


Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus for flowing sea water

Fig. 1은 시험편의 모식도이며 Fig. 2는 시험편을 침지하여 천연해수를 유동시키는 실험장치의 모식도이다. 그림에서 알 수 있듯이 바다에서 직접 이송 펌프를 통하여 해수를 실험조에 유동시킨 후 다시 바다로 흘러가도록 하였으며 이때 일정한 수위를 유지하기 위하여 실험욕조 상단에 배수구멍을 설치하였다.

2.3 실험 방법

7일간 대기 양생된 시험편을 Fig. 2처럼 침지 시킨 후 계속적으로 해수를 유동시키면서 침지초기 일주일 동안은 1일 간격으로 부식 전위를 측정하였으며 이후는 3일 간격으로 전위를 측정하였다. 부식전위의 측정에 사용된 전위차계는 Fluke 87이었으며 기준전극으로는 염화은전극 SSCE(silver-silver chloride electrode)을 사용하였다.

그리고 침지 3개월 후 ASTM규정 G5에 따라 개별 전위를 중심으로 -10mV~10mV구간에서 주사속도 0.1607mV/sec로 하여 선형분극법(linear polarization method)에 의해 분극저항(Rp) 부식전위, 부식 전류밀도 등을 구해 비교 검토하였으며 침지 5개월 후에 다시 상기의 방법으로 2차 측정하였다(ASTM G 59-91, 1994; 일본콘크리트工學協會, 1991; 逢坂 哲 et al., 1989).

한편 Ca(OH)₂와 SiO₂의 분율로 Ca(OH)₂의 양을 상대 비교하고 에트링가이트(ettringite), 프리델씨 염(Fridel's salt)의 존재 유무 등을 확인하기 위하여 시험편에서 코아를 채취하여 깊이 1cm 간격으로 절단 후 막자사발로 미세하게 분쇄 후 X-ray power method법에 의한 XRD 분석을 실시하였다. 그리고 표면에서부터 철근근접 부위사이의 시험편 조각을 채취하여 SEM으로 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 3은 천연 해수에 침지된 콘크리트 시험편의 침지시간에 따른 부식전위의 변화를 보여주고 있다. 침지 초기에 무침가 시험편의 부식전위는+10mV(SSCE)였으며 염분침가 시험편의 경우에는 -90mV(SSCE)를 나타내었다. 염분침가 시험편의 경우 부식전위가 비(卑)한 전위값을 나타내는 것은 가용성 염소이온(Cl⁻)에 의한 철근의 산화 피막의 파괴에 의한 양분극의 감소에 기인한 것으로 사료된다(Sedriks, 1996; 春名 匠, 1998). 그리고 두 종류의 시험편 모두 침지 20일 전후까지 급격한 부식전위의 하강을 보였는데 이것은 시험편 내부에 해수가 침입하여 철근까지 접근할 수 있는 가능성은 희박하다고 사료된다. 따라서 콘크리트 내부의 철근에 도달할 수 있는 것은 산소이며 산소의 확산에 따른 농도 분극이 증대하여 부식전위가 비(卑)한 방향으로 이행한 것으로 사료된다(Pourbaix, 1995; 문, 1999).

한편 침지 시간이 더욱 경과할수록 부식전위는 귀(貴)한 방향으로 다시 이행하여 두 시험편 모두 -50mV(SSCE)에서 40~60일간 안정되었다가 70일을 전후로 다시 비(卑)한 방향으로 이행한 다음 -250mV(SSCE)값을 기준으로 상하의 진폭 변화를 보이면서 점차 안정된 값을 유지하는 경향을 보였다. 이러한

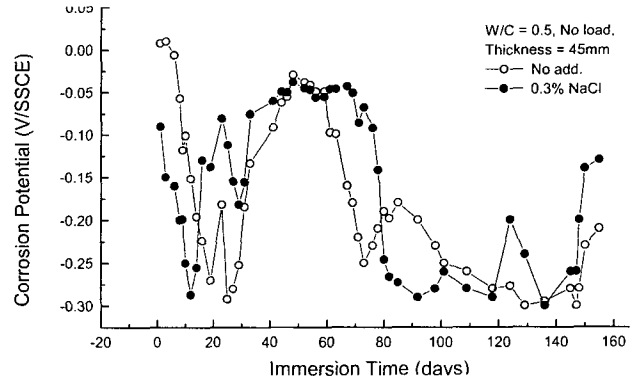


Fig. 3 Corrosion potential variations of concrete specimen as function of immersed time for 5 months

현상은 콘크리트 중의 철근 표면이 주변의 강한 알칼리성 분위기에 의해서 다시 산화 피막의 형성에 따른 양분극의 증대에 의해서 부식전위는 귀(貴)한 방향으로 이행하고 콘크리트 피복층을 통하여 확산하는 산소의 확산 저항에 따른 음분극의 증가 혹은 감소의 상호작용에 의해서 부식전위는 상하의 변화를 나타내는 것으로 사료된다(Gibson, 1987; Goni et al, 1996; 권 등, 1999). 한편 ASTM C876(ASTM C876-80, 1980)에 의하면 부식전위만으로 부식의 발생 확률을 예상하고 있으며 부식전위가 비(卑)한 방향으로 이행할수록 부식발생 가능성이 높은 것으로 평가하고 있다. 예를들면 부식전위가 -200mV(SCE)에서는 -350mV(SCE) 구간에서 50%의 부식발생 가능성이 있으며 -350mV~-500mV(SCE)에서는 90% 이상의 부식발생율이 있는 것으로 평가하고 있다. 그러나 전술한 바와 같이 콘크리트 내부의 철근의 부식전위는 침지 시간의 경과에 따라 상하의 진폭 변화를 보였으며前報(김 등, 2000)에서 인히비타의 첨가에 의해서 부식전위가 귀(貴) 또는 비(卑)한 방향으로 이행한 전위값에서 부식전류밀도가 감소되었던 경우를 상기할 때 부식전위만으로 부식속도의 대소(大小)를 평가하는 것은 다소의 문제가 있다고 사료된다.

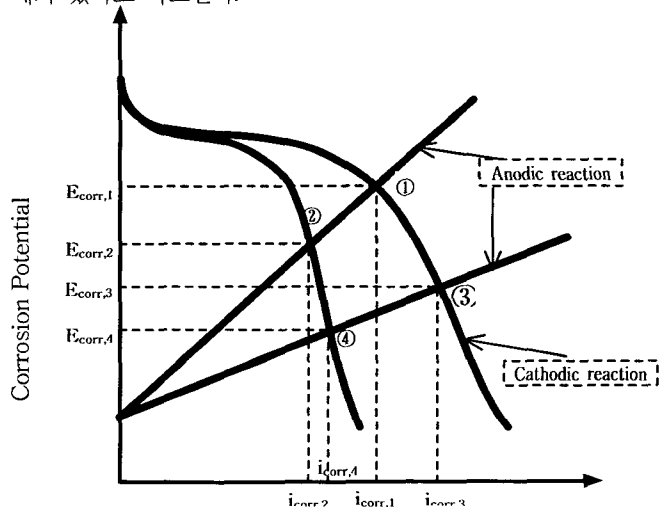


Fig. 4 Schematic polarization curves explaining corrosion potential vs corrosion current of reinforced steel embedded in concrete in natural sea water

Fig. 4에서는 양극과 음극의 내부 분극곡선과 부식전위 및 부식전류밀도의 상관 관계를 나타내는 모식도이다. 그림에서 알 수 있듯이 ①의 E_{cor} 에서 산소환산의 어려움에 의한 음분극의 증대에 의해서 부식전위는 ②의 위치로 이행할 수 있으며 콘크리트 내부의 가용성 염소이온에 의한 피막 파괴에 의한 양분극의 감소에 의해서 부식전위는 ③의 위치로 이행할 수 있다고 사료된다. 그리고 ②의 위치에서 양분극의 감소에 의해서 다시 ④의 위치로 이행하여 부식전위는 비(卑)한 방향으로 이행하면서 부식전류밀도는 증가하게 되고, ③의 위치에서 음분극의 증대에 의해서 ④의 위치로 이행할 경우에는 부식전위는 비(卑)전위로 이행하였으나 부식전류밀도는 역으로 감소하게 됨을 알 수 있다. 이와같이 콘크리트 내부의 철근의 부식전위가 양극과 음극의 분극 대소에 따라서 같은 비(卑)전위 방향으로 이행해도 부식속도는 달라질 수 있음을 가정할 수 있다고 사료된다.

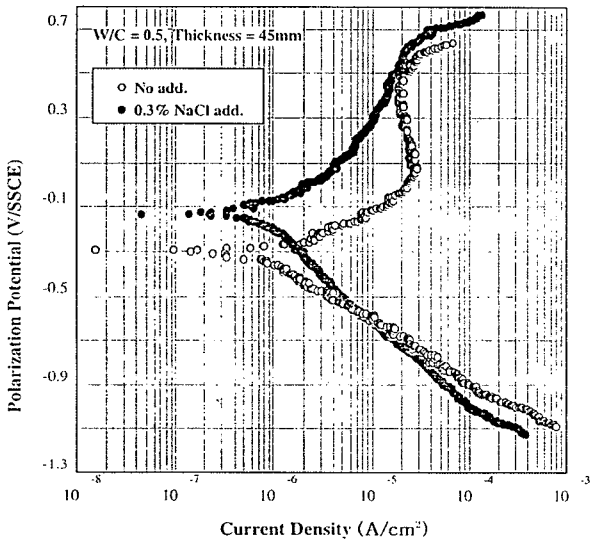


Fig. 5 Anodic and cathodic polarization curves of concrete specimen with or without salt after 5 months immersed in natural sea water

Fig. 5는 염분 무첨가 용액과 염분 첨가 용액으로 제작한 몰타르 시험편을 천연 해수에 침지시켜 5개월 후에 측정된 양극 및 음극의 분극곡선이다. 이미 Fig. 3에서 전술한 바 있듯이 침지 초기에는 부식전위가 염분 첨가 용액의 경우가 무첨가 용액보다 비(卑)한 전위값을 나타내었으나 침지 5개월 후에는 오히려 염분 첨가 용액의 경우가 Fig. 5에서 알 수 있듯이 무첨가의 -231.6mV(SSCE) 보다 오히려 귀(貴)한 전위값 (-123.8mV(SSCE))을 나타내었음을 알 수 있다. 그리고 염분 무첨가 용액의 경우 $2 \times 10^{-5}\text{A/cm}^2$ 부근에서 뚜렷한 부동태 유지 전류밀도를 나타내었으나 염분 첨가 용액에서는 부동태 영역은 뚜렷하게 보이지 않았다.

Fig. 3과 Fig. 5의 실험 결과만으로 염분 첨가 유무에 따른 부식속도의 증감을 정량적으로 구하고 그 원인을 규명하기에는 어려움이 있어 침지 3개월과 5개월 후의 부식거동을 선형 분극법에 의해서 구한 결과를 Table 2에 정리하여 보았다.

Table 2 Corrosion behaviors of steel evaluated by LP method in concrete with and without salt

Item	E_{cor} (mV/SSCE)	i_{cor} (A/cm^2)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}$)	β_a	β_c	
No add	3 months	-220.6	4.922×10^{-8}	1.637×10^3	47.0	30.6
	5 months	-231.6	2.109×10^{-8}	3.820×10^3	47.0	30.6
Salt add	3 months	-229.3	4.975×10^{-8}	2.059×10^3	67.3	36.3
	5 months	-123.8	1.569×10^{-8}	2.235×10^3	25.1	11.9

Table 2에서 알 수 있듯이 침지 3개월 경과시에는 두 시험편의 부식전위(E_{cor}), 부식전류밀도(i_{cor}), 분극저항(R_p)값이 그다지 큰 차이를 보이지 않으나 침지 5개월 후에는 염분 첨가 유무에 관계없이 침지 3개월에 비해서 부식속도가 감소되는 경향을 알 수 있었다. 그리고 염분 첨가한 시험편의 부식전위가 침지 5개월 후에는 오히려 귀(貴)한 값을 나타내었으며 부식전류밀도 역시 감소되었음을 알 수 있었다. 이러한 실험결과는 前報(김 등, 2000)의 모사세공수용액에서 염분의 첨가에 의해서 부식전위가 비(卑)한 방향으로 이행하고 부식전류밀도 역시 증가한 실험결과와 좋은 대조를 이루고 있음을 알 수 있다. 이처럼 염분 첨가한 시험편의 경우가 염분 무첨가에 비해서 오히려 부식속도가 감소되는 현상에 대해서는 콘크리트 내부의 염소이온의 일부가 Friedel 염으로 고정되어 양극 및 음극의 분극 증대를 가져와 부식속도를 억제하는 것으로 사료된다(오 등, 1999 ; 남, 1998 ; 武若耕司, 1998 ; 정, 1998) 그러나 Table. 2에서 분극 저항값은 염분 무첨가 용액의 경우가 오히려 염분 첨가 용액에 비해서 큰 값을 나타내었다. 따라서 부식전류밀도와 분극저항의 상관관계식, 즉 Stern-Geary식의 경우

$$i_{cor} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{1}{R_p} \quad (1)$$

상기의 (1)식에서 비록 분극 저항이 크더라도 기울기의 값에 의해서 부식전류밀도는 달라질 수 있음을 알 수 있다(고와 박, 1994; Flis *et al.*, 1995).

이상의 결과에서 부식전위만으로 부식확률을 규정한 ASTM C876 기준에 의하면 염분 첨가의 -123.8mV(SSCE) 는 10%이하의 부식발생확률에 해당되며 염분 무첨가의 -231.6mV(SSCE) 는 50%의 부식발생확률에 해당된다.

그러나 Gonzalez(Feliu *et al.*, 1998)와 Tullimin(1982)등의 연구 결과에 의하면 부식전류밀도가 $0.1\mu\text{A/cm}^2$ 이하의 경우에는 부동태 상태에 있다고 보고하고 있다. 따라서 본 실험의 결과 Table 2에서 구한 부식전류밀도는 $0.01 \sim 0.04\mu\text{A/cm}^2$ 의 범위에 있으며 이 값은 $0.1\mu\text{A/cm}^2$ 이하의 값에 해당되고 또한 침지 5개월의 경과 시점에서 50%의 부식발생확률을 가정하기에는 설득력이 없다고 판단되며 따라서 부동태 상태에 있을 가능성이 높다고 사료된다.

결과적으로 부식전위와 부식발생확률의 관계는 향후 좀더 구체적으로 연구의 필요성이 요망되어진다.

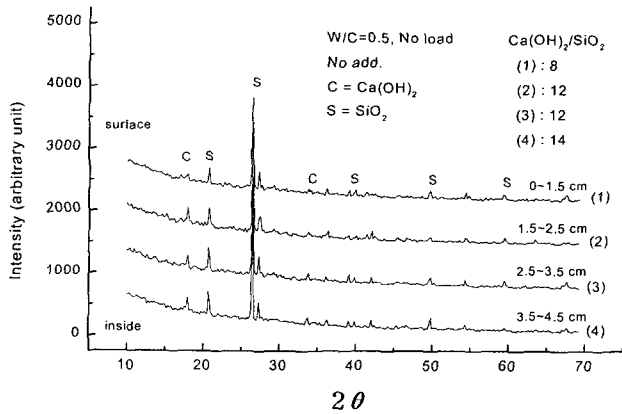


Fig. 6 X-ray patterns as a function of thickness of concrete specimen without salt after 5 months immersed in natural sea water

Fig. 6은 염분 무첨가 시험편의 표면에서 내부의 철근 방향으로 측정된 X-ray Pattern을 상대 비교한 그래프이다.

Fig. 6에서 알 수 있듯이 $Ca(OH)_2$ 는 18.050° (2θ)에서 가장 강한 peak가 나타났고 SiO_2 (a-Quartz)는 26.650° (2θ)에서 가장 강한 Peak가 관찰되었으며 내부의 철근 근접부로 갈수록 증가하는 경향이 있음을 알 수 있었다. 그리고 시험편 표면에서의 $Ca(OH)_2$ 와 SiO_2 의 비율로 본 $Ca(OH)_2$ 는 해수와의 화학작용에 의해서 용출한 것으로 사료된다(권 등, 1999; 岸谷 *et al.*, 1986).

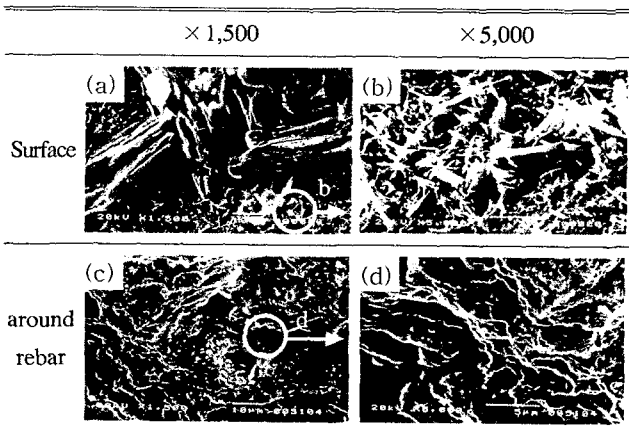


Photo 1 Scanning Electron Micrographs of concrete specimen without salt after 5 months

Photo 1은 염분 무첨가 시험편의 표면과 철근 근접부의 조직을 $\times 1500$, $\times 5000$ 배로 관찰한 SEM사진이다.

표면조직(a, $\times 1500$)의 사진에서는 에트링가이트 및 수화물을 확인할 수 있었다. 그리고 (b, $\times 5000$)의 사진에서 관찰된 에트링가이트는 뚜렷한 주상정을 보이지 않고 크기도 작았음

을 알 수 있다. 그리고 에트링가이트의 생성은 수화반응 중에 생성되는 경우와 해수중의 황산염에 의해서 생성되는 경우가 있으나, 본 실험의 경우 본 대학의 주변 해수는 청정해수이므로 황산염의 함량이 극히 미미할 것으로 생각되며 전자의 경우에 해당된다고 사료된다. 그리고 생성된 에트링가이트는 해수의 작용에 의해서 중성화 과정을 거치면서 주상조직이 파괴되어(岸谷 *et al.*, 1986) 적은 크기의 에트링가이트로 변화했을 가능성도 배제할 수 없다고 사료된다.

한편 철근 근접부의 조직 사진인 (c), (d)에서는 치밀한 수화조직이 관찰되었다. 그러나 수화조직 내에는 많은 $Ca(OH)_2$ 결정 및 미수화 시멘트 입자도 내재하고 있을 것으로 사료된다.

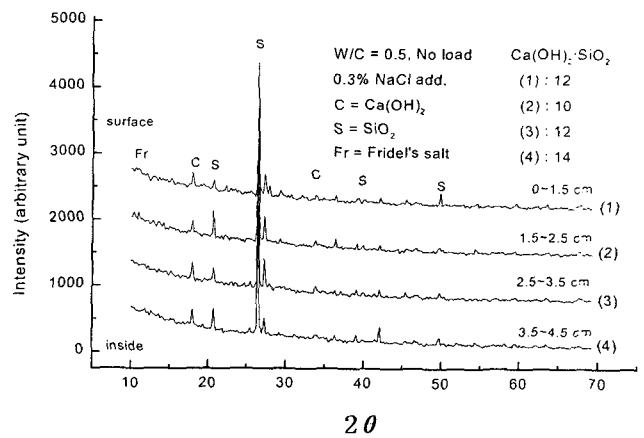
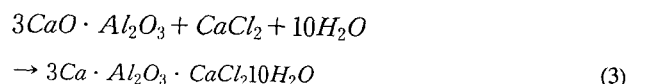
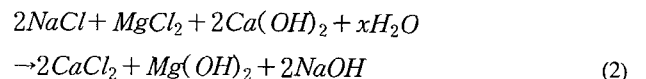


Fig. 7 X-ray patterns as a function of thickness of concrete specimen adding salt after 5 months immersed in natural sea water

한편 Fig. 7은 염분 첨가 시험편의 X-ray pattern의 변화를 보여주고 있다. $Ca(OH)_2$ 와 SiO_2 의 비율로 본 $Ca(OH)_2$ 는 표면(0~1.5cm)에서 12, 철근 근접부(3.5~4.5cm)에서 14로 Fig. 6의 무첨가의 경우보다 표면에서의 $Ca(OH)_2$ 용출이 적다는 사실을 알 수 있었다. 더욱이 11.150° (2θ)에서 0~2.5cm까지의 깊이에 프리델씨 염의 peak가 관찰되었다. 이것은 염분 첨가 시험편의 경우 수화 초기에 다음의 (2), (3)반응에 의해서 프리델씨 염이 형성(武若, 1998)되며 침지 시간의 경과에 따라 시험편 표면에 침입한 해수에 의해서 더욱 많은 양의 프리델씨 염이 표면에 형성 될 수 있기 때문으로 사료된다.



그리고 상기의 (3)식에 의해서 형성된 프리델씨 염은 콘크리트 중의 공극을 충전시켜 치밀한 조직으로 만들어 $Ca(OH)_2$ 의 용출을 저지했기 때문으로 사료된다.

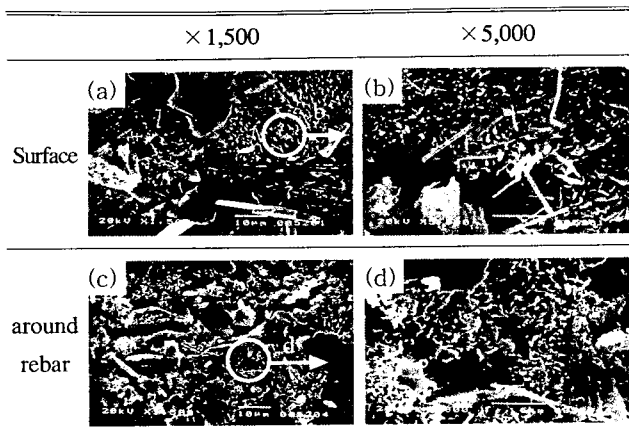


Photo 2 Scanning Electron Micrograph of concrete specimen with salt after 5 months

Photo 2는 염분 첨가 시험편의 SEM 사진을 보여주고 있다. Photo 2의 표면부 (a, ×1500)는 Photo 1의 표면부에 비해서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 결정이 많이 분포하고 있음을 알 수 있으며 (b, ×5000)에서도 다량의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 수화물 및 소량의 에트링가이트가 있음을 알 수 있다. 이처럼 염분 첨가 시험편의 표면부에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 결정이 염분 무첨가의 경우보다 많이 관찰되는 것은 전술한 바와 같이 염분 첨가의 경우 프리텔써 염의 생성에 의해서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 용출이 저지된 결과와 일치한다고 사료된다. 그리고 철근 근접부의 (c, ×1500)와 (d, ×5000)에서도 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 수화물이 주로 관찰되고 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

지금까지 염분 무첨가 용액과 염분 첨가 용액에서 타설 제작된 철근 몰타르 시험편을 5개월 동안 천연해수 중에 침지하여 철근의 부식거동과 몰타르 물성 변화에 대해 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 염분 첨가한 시험편의 부식전위는 침지 초기에는 무첨가 용액에 비해서 비(卑)한 값을 나타내었으나 침지 5개월후에는 오히려 귀(貴)한 전위값을 나타내었으며 부식속도 역시 무첨가 용액보다 감소되었다.
- (2) 염분 첨가한 시험편의 경우 XRD 분석에서 프리텔써 염이 시험편 표면에서 관찰되었으며 표면에서의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 용출량도 무첨가 용액에 비해서 적었다.
- (3) 콘크리트내에 침입된 염분의 일부는 초기 수화과정 중에 프리텔써 염을 형성하고 이 프리텔써 염이 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 용해를 억제하고, 동시에 치밀한 조직을 형성하여 부식억제효과를 가져오는 것으로 사료된다.
- (4) SEM의 분석결과 염분 첨가 시험편의 표면에서 무첨가 용액의 시험편 표면보다 다량의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 결정이 관찰되었으며, 또한 다량의 수화물과 소량의 에트링가이트가 관찰되었다.
- (5) 지금까지의 실험 결과는 어디까지나 침지 5개월 후의 결과이므로 염분 첨가에 의한 프리텔써 염의 지속적인 존재와 부

식억제효과에 대해서는 향후 장기적으로 지속적인 연구 고찰이 요망되어진다.

참 고 문 헌

- 고영태, 박경완(1994). “분극저항 측정법에 대한 고찰”, 한국부식학회지, 제23권, 제4호, pp 260~267.
- 권중현, 정희효, 문제길(1999). “해양환경을 고려한 플라이애쉬, 수중 불분리 콘크리트의 압축강도에 관한 실험적 연구”, 콘크리트학회지, 제11권, 제2호, pp 231~239.
- 金光根,李明勳,文慶萬(2000). “염분과 인히비터를 첨가한 모사세공용액이 철근의 부식거동에 미치는 영향에 관한 전기화학적 연구”, 韓國腐蝕學會誌 投稿中.
- 남진각(1998). “해양골재로 제작한 철근 콘크리트의 부식특성에 관한 연구”, 한국해양대학교 학위논문, pp 18~81.
- 문경만(1999). “알기쉬운 문답식 실용전기화학”, 효성출판사, pp 63~184.
- 오병환, 장승엽, 신용석(1999). “콘크리트 내부염소이온에 의한 철근의 부식특성 및 임계이온농도의 결정연구”, 콘크리트학회, 제11권, 제3호, pp 193~203.
- 전대회, 문경만, 백태실, 강중호(1992). “해수중에 침지된 콘크리트의 철근의 분극특성-해수와 해사가 혼입된 콘크리트의 철근의 방식연구”, 한국부식학회지, 제21권, 제1호, pp. 3~11.
- 정진아(1999). “해수중 7년간 침지된 몰탈시험편의 철근부식에 미치는 부식억제제의 효과”, 한국해양대학교 학위논문, pp 14~43.
- ASTM C876-80(1980). “Half Cell Potentials of Reinforcing Steel in Concrete”.
- ASTM G59-91(1994). “Standard practice conducting potentiodynamic polarization resistance measurements”, Annual book of ASTM. Standards, Vol. 03.02.
- Erlin, B. et al(1975). “Corrosion of Materials in Concrete Needed Research”, ACISP-49.
- Feliu, S., Gonzalez, J. A., Andrade, C. and Feliu, V.(1988). “On-site determination of the polarization resistance in a reinforced concrete beam”, CORROSION, Vol. 44, No. 10, pp 761~766.
- Flis, J., Pickering, H. W. and Osseo-Asare, K.(1995). “Assessment of Data from Three Electrochemical Instruments for Evaluation of Reinforcement Corrosion Rates in Concrete Bridge Components”, CORROSION, Vol. 51, No. 8, pp 602~609.
- Gibson, F. W.(1987). “Corrosion, Concrete, and Chlorides”, ACI SP 102, pp 13, 107, 155, 161.
- GLASS, G. K., Buenfeld, N. R.(1995). “THE PRESENTATION OF THE CHLORIDE THRESHOLD LEVEL FOR CORROSION OF STEEL IN CONCRETE”, Corrosion Science, Vol. 39, No. 5, pp 1001~1013.
- Goni, S., Andrade, C., Sagrera, J. L., Hernandez, M. S. and

- Alonso, C.(1996). "A new Fundamentals", J. Mater. Res, Vol. 11, No. 7, pp 1748~1754.
- Ozaki, S., Sugata, N.(1988). "Sixty-year-old concrete ina marine environment" ACI, SP 109-26, pp 587~597.
- Pourbaix, M.(1995). "Lectures on Electrochemical corrosion", NACE International, pp 7~182.
- Sedriks, A. J.(1996). "Corrosion of Stainless Steels", A WILEY-INTERNATIONAL PUBLICATION, pp 7~175.
- Swamy, R. N., Koyama, S., Arai, T. and Kikami, N.(1998) "Durability of steel reinforcement in marine environment", ACI. SP 109-7, pp 147~161.
- Tullimin, M. A. A., Hansson, C. M. and Roberge, P. R.(1982). "Electrochemical Techniques for Measuring Reinforcing Steel Corrosion", Go To On-Line Conference Forum.
- 콘크리트 구조물의 부식·방식에 관한 시험 방법과 관련하여 규정(案)(1991). 일본 콘크리트 공학 협회, pp 1~15.
- 工藤矩弘(1984). "해양 구조물에서의 철근 콘크리트의 부식과 방식", 방식 기술, 第33卷, 第8号, pp 462~470.
- 工藤矩弘(1993). "콘크리트 중의 철근의 부식과 방식" 材料と環境, 第42卷, 第7号, pp 462~471.
- 宮川豊章(1994). "콘크리트 구조물의 내구성 상의 문제점과 그 대책", 콘크리트 공학, 第32卷, 第8号, pp 73~80.
- 武若耕司(1988). "콘크리트 구조물의劣化와 그 대책", 材料と環境, 第47卷, 第11号, pp 696~705.
- 逢坂 哲 小山 昇, 大坂 武男(1989). "電氣化學法-基礎測定マニュアル", 講談社サイエン テイフイク, pp 84~91.
- 岸谷孝一, 西澤紀助 他 編(1986). "콘크리트 구조물의 내구성 시리즈, 철근 부식의 진단", 技報堂出版, pp 25~106.
- 岸谷孝一, 西澤紀助 他 編(1986). "콘크리트 구조물의 내구성 시리즈, 鹽害(II)", 技報堂出版, pp 16~21.
- 岸谷孝一, 西澤紀助 他 編(1986). "콘크리트 구조물의 내구성 시리즈, 中性化", 技報堂出版, pp 1~45.
- 春名 匠(1998). "不動態皮膜의 破", 材料의 環境, 第47卷, 第2号, pp 78~85.

2000년 5월 15일 원고 접수

2000년 9월 8일 수정본 채택