

방청 혼화제의 최적 Formulation 및 성능연구

전 용 진

청운대학교 신소재응용화학학과
yjchun@chungwoon.ac.kr

Performance and Optimum Formulation of Corrosion Inhibiting Admixture

Chun, Yong Jin

Dept. of New Mater. & Appl. Chem, ChungWoon Univerdity

요 약

콘크리트 중의 철근이 염분에 의해 부식되는 것을 억제 또는 예방하고, 각종 부식 환경으로부터 구조물의 수명을 연장할 목적으로 사용되는 방청혼화제의 최적 formulation과 그에 대한 물성 및 성능 시험을 실시하였다. 철근 부식에 대한 방청 메카니즘의 이해와 방청 혼화제의 formulation에 따른 물성 시험과 성능평가를 실시하여 최적 조건을 확립하였다. 성능평가는 콘크리트 공시체의 Slump, 공기량, 압축강도(3일, 7일, 28일) 측정과 함께 염수침지시험 등의 방청성능 평가를 실시하였다.

1. 서 론

철근 콘크리트 구조물의 내구 년한은 내부의 철근 내구강도에 따라 많이 좌우되고 있다. 최근 자원 및 환경보존의 문제로 콘크리트용 골재의 확보가 큰 문제가 되어서 강자갈, 강모래의 고갈과 산에서 생산되는 골재의 환경파괴로 채취가 억제되어 바다골재를 사용하게 되었다. 바다골재, 즉 바다모래, 바다자갈을 사용한 경우의 문제점은 우선 혼합되어 있는 염분의 작용, 특히 염분에 의한 철근의 부식에 대한 우려이다. 염화물 총량규제는 염분 문제가 발단이 되어 혼화제중의 염분, 시멘트 중의 염분, 혼합수 중의 염분 등 콘크리트 재료 전체에 도입된 염분을 염화물 이온(Cl^-) 양으로서 규제하는 것이다.

현재 일본에서는 염화물 이온의 콘크리트 1m³당 허용량은 Cl^- 로서 0.3 Kg이하(바다모래 중의 NaCl 로서는 0.04%이하)이고, 이것을 초과해서 0.6Kg(바다모래 중의 NaCl로서는 0.1% 이하)까지의 경우는 적절한 방청 혼화제를 사용하는 등의 대책이 요구되고 있다. 그에 대처 방안으로 철근 부식의 억제 및 예방 차원에서 방청 혼화제의 사용이 증가 추세에

있으나, 시판되고 있는 방청혼화제의 제품은 기대에 못 미치고 있는 실정이다.

이에 본 연구는 철근의 방청 메카니즘을 이해하고 방청혼화제의 새로운 formulation에 따른 물성 시험과 성능평가를 통하여 최적조건을 확립하고자 하였다.

1.1 염분에 의한 철근의 부식

콘크리트는 강알칼리성(pH = 12.5~13)이고, 그 속에 매립되어있는 철근의 표면은 얇은 부동태피막으로 씌워져 있기 때문에 부식으로 부터 보호된다. 이 생성된 피막은 20 ~ 60Å 두께의 수산화 제2철로부터 된 얇은 것이 된다. 그러나 콘크리트 중에 일정량 이상의 염분이 존재하면 염화물 이온(Cl^-)의 작용에 의해 부동태피막이 파괴되어 부식하는 상태가 된다. 흔히 콘크리트가 중성화하면 부식의 진행은 가속된다.

콘크리트 중의 철근이 부식하면 그 체적은 본래의 2.5배로 팽창하여 그 팽창 압에 의해 피복콘크리트에 균열이 생긴다. 균열이 발생하면 산소와 물의 공급은 쉽게 되어 철근의 부식이 촉진되고, 머지않

아 피복콘크리트의 피막이 떨어져 구조물의 성능이 저하된다.

물이 있는 상태에 있어서 철의 부식은 전기화학 반응에 의한 것이다. 철의 표면에는 안정한 산화피막이 존재하지만 이 피막은 결함부분이 많아 그 부분에 있어서 물의 존재로 국부전지를 형성하여 녹의 발생을 촉진한다.

1.2 방청제의 부식억제기구

철근의 부식은 일종의 전기화학반응이며, 그것은 음극 및 양극반응으로 분류되고, 게다가 그 양반응이 동시에 병행하여 진행된다. 따라서 그 반응 어느 쪽의 진행을 정지 혹은 지연하는 것이 방청의 중요점이다. 일반적으로 부식억제제는 전기화학적으로 음극부형, 양극부형 및 혼합형의 3종류로 분류되어 있다. 음극부형 부식억제제는 주로 양극반응을 억제하는 것이기 때문에 양분극을 증가시킨 부식전위를 정방향으로 변화시킨다. 또한 양극부형은 음극반응을 억제하고, 혼합형은 양극의 반응을 억제한다.

일반적으로 방청제는 단독의 약제보다도 2종류 이상의 혼합에 의해 상승효과의 증대가 인정되고 있다. 보통 아초산염과 같은 음극부형 부식억제제는 소량첨가의 경우에 있어서는 문제가 있지만, 2종류 이상의 약제혼합에 의해 개선된다. 특히 유기물 혹은 양극부형 부식억제제와의 혼합은 유효하다.

2. 실험 내용

2.1 실험방법

방청 혼화제는 유기계 화합물로 방청효과 있는 시약을 주재로 하여 formulation 하였다. 기본적인 물성시험으로 방청혼화제의 비중, pH, 염화물(CL⁻) %농도를 측정하였다. 방청 혼화제는 염화물을 함유하는 콘크리트 속에서 충분한 방청효과가 있으면, 콘크리트의 기본적인 물성에 큰 영향이 없는가를 평가하는 시험 항목은 철근 콘크리트용 방청 혼화제에 대한 한국공업규격 KS F 2561-1998이 정한대로 철근의 염수침지 시험과 콘크리트 중의 철근부식 촉진 시험, 응결시간 및 압축강도시험을 실시하였다.

철근 염수침지 시험은 적용된 철근의 표면을 사포로 문질러 철근 부동태 피막을 제거 후 방청혼화제가 섞인 0.4 % 염분용액과 방청혼화제가 없는 0.4 % 염분용액에 각각 담가 관찰하였다.

2.2 방청 혼화제 기본 Formulation

아질산 염을 주재로 한 방청 혼화제 formulation은

#1	Sodium nitrite	1.0 %
	Glycine sodium salt	0.1 %
	Hydrazine hydrate	0.2 %
	Water	98.7 %
#2	Sodium nitrite	1.0 %
	Lignine	5.0 %
	Triethylamine	2.0 %
	Water	92.0 %
#3	Sodium nitrite	1.0 %
	Diethylamine	5.0 %
	Water	94.0 %

이었으며, 방청혼화제의 기본 물성 값을 측정하였다.

2.3 콘크리트 공시체 제작

콘크리트의 Slump, 공기량, 압축강도 등을 측정하기 위한 공시체 제작에 대한 배합은 표1과 같다. 동일조건에서 방청 혼화제의 첨가량만 달리하여 비교하기로 하였다.

표 1. 공시체 제작 원,재료 배합표

구 분	Plain (AE 감수제)	공시체 (+ 방청혼화제)
굵은 골재 최대크기 (mm)	25	25
Slump (cm)	1.2	12
W/C (%)	55.9	55.9
S/A (%)	46	46
단 위 재료 량 (kg/m ³)	W	186
	C	333
	S	808
	G	952
첨가량 (ℓ)	0	3

3. 실험결과 및 고찰

3.1 아질산염 주재 Formulation의 물성

콘크리트 방청 혼화제의 formulation에 따른 기

본 물성 을 측정 한 결과는 다음 표 2와 같다.

표 2. 방청혼화제의 기본 물성

구분	# 1	# 2	# 3
Sp. Gr.	1.010	1.031	1.000
pH	8.08	7.81	10.61
Cl ⁻ (%)	0.0279	0.0329	0.258

기본 물성은 물이 기재로 사용되므로, 비중 값은 물과 유사한 1.01/3으로 나타났으며, pH도는 약 알칼리에서 알칼 사이에 분포되었다. 염화물 이온의 농도는 # 1과 # 2 의 시료간에 큰 차이는 없었으며, # 3에서 높게 나타났다.

본 formulation의 방청 혼화제 용액에 철근의 침지시험 결과, 방청 혼화제가 없는 용액에서는 철근이 물속에 침지된지 30분 만에 기포가 발생하며 부식되기 시작하였으나, # 1, 2, 3방청 혼화제 용액내에서의 철근은 30분 후에도 기포가 발생되지 않고, 철근의 표면이 검은 색으로 변하였다. 이 현상은 철근 표면이 부동태피막 형성의 결과라고 판단된다.

방청 혼화제 콘크리트는 pH가 높기 때문에 부식은 큰 폭으로 억제될 수 있지만, 이러한 환경 하에서도 염화물 이온이 존재한다면 염화물 이온에 의해 부동태피막이 파괴되거나 부동태화가 방해된다. 이것들의 현상에 대해서는 여러 가지 학설이 있으며, a) 염화물이온의 산화철 피막에로의 해 작용, b) 흡착에 의한 철 이온의 용해작용, c) 착체의 생성에 의한 연속반응의 진행, d) 양극부반응에 대한 촉매 작용, e) 철과의 직접반응에 의한 중간생성물의 생성, f) pH의 저하, g) 전기전도도의 증대 등과 같은 것이 고려될 수 있다.

3.2 철근의 부식에 영향을 미치는 기타 요인

콘크리트 중의 부식을 촉진하는 요인으로서 염화물의 영향은 상당히 크다. 그러나 그 이외에도 촉진요인이 있으며, 특히 피복두께에 따라 물리적인 면으로, 함유하는 염화물과의 관계에 있어서 중요한 점이 몇 개 있다.

먼저 첫째로, 균열, 콜드조인트의 존재와 피복두께부족으로 일어난다. 둘째로 브리딩의 영향이라 생각된다. 이것은 콘크리트의 품질(물·시멘트 비, 슬럼프 등)에 관련되지만, 특히, 황근의 하면에 브리딩

수가 고여서 공극을 생성시키고, 그 부분의 부식이 되는 것이 많다. 다음으로 물리적인 점에서 분제가 되는 것은 응력(stress)의 존재이다. 철근의 부식에서 잘 보이는 것은 굴곡부의 부식이다.

3.2 방청 혼화제 공시체의 성능평가

콘크리트 공시체 제조 후, 방청 혼화제가 다른 재료와의 섞임성 및 성능 상의 차이가 있는지를 성능 평가한 결과는 표 3과 같다.

표 3. 공시체 성능평가

구분	Plain	# 1	# 2	# 3	
Slump(cm)	12.3	12.0	11.5	12.5	
공기량(%)	5.7	4.7	6.0	6.0	
압축 강도 [(kgf/cm ²)	3일	178	162	208	188
		100%	91%	117%	106%
	7일	250	242	262	247
		100%	97%	105%	99%
	28일	320	311	341	302
		100%	97%	106%	94%

방청 혼화제를 넣지 않은 Plain 공시체를 기준으로 방청 혼화제를 넣은 # 1, 3공시체는 압축강도가 상대적으로 낮았으며, # 2 공시체는 압축강도가 다소 높게 나타났다.

4. 결 론

방청 혼화제의 최적 formulation 과 성능 평가 결과 다음의 결론을 얻었다.

첫째, 염수침지시험 결과에서 방청 혼화제(# 1, 2, 3)는 부식 억제 능력이 있었다.

둘째, 콘크리트의 성능은 # 2 공시체가 우수한 성능을 나타내므로, 최적 formulation으로 판단하였다.

참고문헌

- [1] 변근주 편저, '혼화재료', p182 한국레미콘 공업 협회 1990
- [2] '혼화재료의 적용', 기술정보, No.4, p39-42. 1994
- [3] S.A.Abd Elmaksoud, A. S. Fouda, L. H. Madkour, *Bull. Kor. Chem. Soc.* 16, p454 1995
- [4] 김면섭, '부식억제제', *한국부식학회지*, 11(2), p 17, 1982