

## 세라믹스 몰탈내의 철근 부식 메카니즘

김영만\* · 이강봉 · 조원일 · 고재식\* · 최범석\*\* · 이지영\*\*\* · 김영상\*\*\*  
한국과학기술연구원, (주) 범우\*, 경희대학교 화학과\*\*, 고려대학교 자연과학대학\*\*\*  
(2001. 2. 9 접수)

### Corrosion Mechanism of Reinforcing Steel in Ceramic Mortar

Young Man Kim\*, Kang-Bong Lee, Won Il Cho, Jae Sik Ko\*, Beom Suk Choi\*\*, Ji Young Lee\*\*\*  
and Young Sang Kim\*\*\*

Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-791, Korea

\*Bomwoo corporation, Kwangju 464-890, Korea

\*\*Department of Chemistry, Kyung Hee University, Yongin 449-701, Korea

\*\*\*Department of Chemistry, Korea University, Jochiwon, Choongnam 339-700, Korea

(Received Feb 9, 2001)

**요 약** : 염분을 함유한 몰탈 환경하에서 기존의 시멘트 몰탈을 대체할 수 있는 석고계 세라믹 몰탈 내의 철근의 부식 현상을 자연전위법, EPMA 분석, 외관조사, 무게 손실정도, 용출 실험에 의해 고찰하였다. 부식 가속화 장치를 이용하여 단기간 내에 부식 현상을 예측하였으며, 관찰된 외관 모습과 무게 손실정도를 통하여 부식 유무를 판단할 수 있었고, 실제 공시체 시료의 용출 실험을 통해 pH의 영향보다는 부식 메카니즘에  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 영향이 크다는 것을 알 수 있었다.

**Abstract** : The corrosion behaviors of reinforcing steels were investigated under chloride ion contained in cement mortar including gypsum by the implementation of half cell potential measurement, EPMA analysis, exterior features, weight loss and extraction experiment.

The acceleration test equipment accelerated corrosion of mild steel bar in a short period of time. From observing the exterior features and weight loss, we could evaluate the measure of corrosion. Also, from the extraction experiment of  $\text{SO}_4^{2-}$  with  $\text{Cl}^-$  ions contained in the ceramic mortar, we concluded that  $\text{SO}_4^{2-}$  ion affected more on the corrosion mechanism in comparison to pH.

**Key words** : corrosion behaviors, cement mortar, gypsum mortar

### 1. 서 론

최근 수천 개의 교량, 노반, 고가도로, 그 외 다른 콘크리트 구조물에 기존의 시멘트 몰탈을 사용하는 것보다, 품질이 양호하고 열효율, 강도, 접착성, 수평조절성, 내구성 등이 우수한 세라믹 몰탈<sup>1</sup>의 사용이 증

대되고 있다. 이는, 석고류(gypsum)를 시멘트와 혼합함으로써 기능성 성분의 양을 증대시킬 뿐만 아니라, 경화제의 강도도 대폭적으로 개선할 수 있는 특징을 갖고 있다. 화력발전소의 유연탄에서 배출되는 공해 물질인  $\text{SO}_2$ 를 흡수액 중  $\text{CaCO}_3$ 와 반응시켜 만들어진 배연 탈황석고는 품질이 양호하고, 가격이 저렴하여 수입 의존도를 크게 낮출 수 있어 국내 관련업체에 큰 도움이 될 수 있을 것으로 예상된다. 또한 요즘 큰 문제로 대두되고 있는 환경 개선에도 많은 도움을 줄

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)2-958-5953, Fax : +82+(0)2-958-5969

E-mail : ymkim@kist.re.kr

수 있다.

그러나, 이렇게 만들어진 석고계 몰탈 내부에는  $\text{SO}_4^{2-}$ 가 많이 포함되어 있기 때문에 알칼리성이 저하되어 부식이 촉진될 염려가 있다<sup>2</sup>.

우선 철근 함유 콘크리트 내부 환경을 살펴보면 콘크리트 세공 중의 수분은 포화수산화칼슘용액과 그 속에 약간의 수산화나트륨, 수산화칼슘 등을 함유한 용액으로 존재하고 있으므로 강알칼리성 환경으로 인해 철근 표면에 부동태피막(passive film)이라고 하는 20~60 Å 두께의 철수산화물( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )로 된 얇은 산화피막을 형성하여 철근의 부식 작용으로부터 보호된다<sup>3</sup>.

그러나 알칼리성분의 용출과 탄산화에 의해서 콘크리트 중의 알칼리성이 저하되고 콘크리트 중에 각종 유해 성분이 혼입되면 철근은 활성화 상태로 되어 부식하기 쉽게 된다. 철근의 부동태피막을 파괴하는 유해성분에는 할로젠이온( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ), 황산염이온( $\text{SO}_4^{2-}$ ), 황화물( $\text{S}^{2-}$ ) 등의 음이온이 있다<sup>4</sup>.

지금까지 가장 널리 사용되고 있는 방청제로는 calcium nitrite [ $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ ]를 들 수 있는데, 이것은 콘크리트에 혼입시 풍화작용을 일으키지 않고 구조물의 강도 저하면에서도 양호한 특성을 나타낼 뿐만 아니라 크롬화합물<sup>5</sup>을 대체할 수 있는 환경친화적 물질이라는 점이다. Nitrite이온은 금속철이나  $\text{Fe}^{3+}$ 와 반응하지 않고  $\text{Fe}^{2+}$ 와 반응하여 철근 표면에  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 층을 생성시킴으로서 부식을 억제시킨다는 것이다. 일반적으로 알려져 있는 철근 콘크리트의 물리적 구조는 콘크리트 매질자체의 저항( $R_m$ ), 콘크리트와 철근사이의 계면저항( $R_i$ ) 및 부식반응에 참여하는 전하이동 저항( $R_a$ )에 의해 구성되며<sup>6</sup>, 이러한 원리를 이용하여 철근의 임피던스를 측정함으로써, 부식생성물의 양을 비파괴적으로 정량화 할 수 있는 연구들이 보고되고 있다<sup>7</sup>.

본 연구에서는 환경친화적이며 기존의 시멘트 몰탈을 대체할 수 있는 석고계 세라믹 몰탈을 콘크리트 철근에 응용하고자, 시멘트 몰탈(시험체 B)과 석고를 포함한 시멘트 몰탈(시험체 A)을 일정량의 염분이 함유된 공시체로 제조하여 부식정도를 비교하고, 더불어 석고가 포함된 공시체의 부식을 억제시키기 위하여 calcium nitrite를 석고가 포함된 시멘트 몰탈에 첨가(시험체 A+)하여 그 방식 효과를 보고자 하였다.

철근의 부식측정 방법에는 육안 또는 현미경에 의한 방법, 초음파 탐사, 질량 손실 측정, 전지저항 측정,

전기화학적 방법 등이 있다<sup>7</sup>. 이 중에서 전기화학적 방법으로 측정하는 기법은 자연전위법, 교류임피던스법, 부식전위측정, 분극저항측정, 분극곡선법, 직류측정 등이 있다. 전기화학적 측정법<sup>8-11</sup>은 부식이 금속재료의 전기화학적 반응으로 발생한다는 것을 이용하여 부식이 발생하는 전기적, 화학적 반응을 측정하는 방법으로 비파괴적이고, 부식과정을 계속 측정할 수 있는 장점이 있다. 본 연구에서는 콘크리트 구조물 내부의 철근의 부식상태를 비파괴로 진단하기 위하여 ASTM C876에 근거한 철근의 자연전위 측정법<sup>12</sup>을 채택하였다. 자연전위란 금속이 존재하는 환경 속에서 유지하고 있는 전위를 말하며 이는 환경이나 철근의 상황에 따라 변화한다. 그러나 자연전위법은 정성분석으로서 두 시험체의 상대 비교를 통하여 어느 것이 더 부식이 잘 되는가를 알아볼 수는 있으나 측정된 값의 크기가 부식정도와 직접 연결된다고 볼 수는 없으며, 단지 부식의 유무를 조사하는 방법으로는 활용될 수 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 실험이 시행되는 기간 중과 실험 종료 후 콘크리트 속의 철근을 꺼내어 표면을 관찰하고 실제 무게 감량 정도를 측정하였으며, 각각의 시험의 용출 실험을 통해 pH,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 변화와 부식과의 상관관계를 입증하였다.

## 2. 실험

부식 메카니즘을 전기화학적인 측면에서 고찰하고자 철근을 10 mm 두께로 절단하여 구리 도선을 연결한 후, 철근의 단면적이 전극으로 사용되어질 수 있도록 에폭시 수지로 마운팅하여 작동전극으로 사용하였다. 전극의 단면적은  $0.64 \text{ cm}^2$ 이며,  $0.05 \mu\text{m}$  알루미나 분말에 의해 경면 연마하였다. 사용하기 전 연마된 표면은 nital(4%  $\text{HNO}_3$  in ethanol)에 10초간 침지하여 전처리하였고 에탄올과 증류수로 세척하였다. 부식시험을 위한 전기화학적 셀의 구성은 흑연전극을 보조전극으로, 포화 칼로멜 전극(SCE)을 기준전극으로 하여 준비된 철근 시험편을 작동전극으로 각각 사용하여 3전극 시스템이 되도록 하였다. 용액은 Flis와 Zakroczymski<sup>13</sup>가 주장한 대로 콘크리트 내부 세공 속의 용액을 모사하여 0.6M NaOH, 0.18M KOH를 증류수에 녹인 후  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 포화시켜 각각의  $\text{Cl}^-$  농도에 맞게 제조하였으며 (이하 SPS라 칭함), 제조된 용액의 pH는 모두 13.6 이상이었다. 측정장비로는 potentio/galvanostat

(M273A, EG & G PARC)를 이용하여 순환 전류-전위 실험(CV)을 수행하였다. 또한, SPS 용액 중의 석고 함량에 따른 pH의 변화를 고찰하였다.

본 실험에 사용한 시멘트 몰탈 시험체는 100mm × 70mm의 원통형으로 w/c (water/cement)는 0.5로 하였고 120mm × 10mm의 철근을 시멘트 몰탈 시험체 정 중앙에 매입하였으며, 각각의 염분 농도에 대해 총 24개의 시험체를 제작하였다. 철근은 초기상태를 일정하게 만들어 주기 위하여 sand blaster를 이용하여 피막을 제거하였으며, 이때 피막을 제거한 철근은 공기 중의 수분과 염분에 의한 부식 오차를 줄이기 위하여, 밀봉하여 보관하였다. Sand blasting한 철근에 전위 측정을 위하여 구리 도선을 연결한 후 부식범위(약 90mm)를 일정하게 하고 도선을 보호하기 위하여 열수축 튜브(PVC)로 밀봉하였다. 염소이온은 NaCl을 시험체 중량에 대하여 0.0, 0.013, 1.6, 3.0 wt.%의 4가지 농도로 하였으며, 배합수에 녹여 시험체를 제조하였다. 이때의 농도 0.013 wt.%는 콘크리트 표준 시방서에서 규정하는 염화물이온 규제치이며, 나머지 1.6 wt.%와 3.0 wt.%는 단기간의 부식정도를 알아보기 위하여 준비하였다. 시멘트는 국내에서 생산된 1종 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였으며 이에 대한 화학 조성비는 Table 1과 같으며, 석고가 함유된 시멘트와 비교하였다. 부식속도를 가속화하기 위하여 항온·항습조 내에서 일정 습도, 온도를 주기적으로 반복하였으며, 이는 JIS규격에 의한 것이다 (70°C · 90% 3일, 10°C · 30% 4일). 자연전위의 측정 및 교류 임피던스법 측정을 위한 기준전극으로는 ASTM C186-91의 규격을 적용하여 자체 제작한 Cu/CuSO<sub>4</sub> 전극을 사용하였으며, 제작된 전극의 평형 전위는 0.316 V (vs. NHE)였다.

자연전위는 voltmeter로 측정하여 각각의 염분 농도에 대한 시험체간의 평균값을 취하였다. 전위 데이터는 1주일을 주기로 측정하였으며, voltmeter로 나타나는 전위는 그 값의 변화가 ±5 mV이내에서 10분 정도 안정하게 될 때의 값을 기록하였다. 실제로 시험체는 전기적 접촉이 어려워 전위 값의 변동이 심하고 측정에 장시간 소요되기도 하였으나, ASTM에서 규정하는 wetting solution을 사용하여 이러한 문제점을 해결하였다. 실험 후 부식 전과 후의 철근 무게 감량을 비교하기 위하여 각각의 무게를 측정하였다.

콘크리트 중의 철근의 부식성을 자연전위차로부터 판단하는 기준으로서 ASTM C876에서 제정된 것이

널리 사용된다. 이 기준은 콘크리트 중의 철근의 부식성과 전위차와의 관계를 확률적으로 평가한 것이다.

Table 1. Composition of the used ordinary portland cement and addition of gypsum

	(Unit : wt.%)	
	Gypsum + cement(A)	Cement(B)
SiO <sub>2</sub>	62.3	78.7
CaO	19.8	15.7
SO <sub>4</sub>	5.61	1.35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.51	0.85
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.93	0.73
MgO	0.87	0.54

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3.1. SPS 용액에서의 철근의 부식현상 고찰 및 석고 첨가에 따른 pH 변화

0.16N NaCl을 함유한 SPS용액 중에서 철근 시편에 대하여 순환 전류-전위법에 따라서 전위를 인가하여 얻어진 결과는 Fig. 1에 나타내었다. J. Flis와 T. Zakroczymski이 보고한 결과<sup>13</sup>와 유사하게 나타났으며, 영역-1에서는 Fe가 Fe(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>으로 산화되고, 영역-2에서는 부식생성물인 Fe(OH)<sub>2</sub>가 다시 산화하여 FeOOH가 생성되며 영역-3에서 나타나는 낮은 전류값은 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 양극산화에 기인한다. -0.2 V (vs. SCE) ~ 0.4 V (vs. SCE) 부근에서는 안정한 산화피막이 생성되므로 전류가 거의 흐르지 못하며, 이러한 보호막을 제거할 수 있을 만큼의 충분한 염소 이온이 존재하거나 또는 0.5V (vs. SCE) 이상의 영역에서는 부동태 피막이 국부적으로 파괴되는 이른바 공식(pitting corrosion)이 일어나게 된다. SPS 용액이 강화철근이 놓여지는 콘크리트 환경과 일치하지는 않을지라도, 본 실험에서 제조된 용액이 다른 연구자들의 보고에서 얻어진 유사한 결과를 나타내므로 적합한 콘크리트 내부의 화학적인 환경 모사가 이루어진 것으로 판단된다.

영역-4에서는 생성된 FeOOH가 다시 Fe(OH)<sub>2</sub>로 환원하며, 영역-5에서는 부식생성물인 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 수산화물인 Fe(OH)<sub>2</sub>로 바뀌게 된다. 이러한 순환 전류-전위 곡선으로부터 영역-1에서만 철근의 부식이 관여되어 있음을 알 수 있으며, 다른 피크들에서 나타나는 전류값은 해당 부식생성물의 산화나 환원에 기인하는 것이므로, 이러한 전류 피크의 크기로부터 부식된 양을 간접

적으로 알 수 있다. 또한, 주사회수에 따라서 영역-1, -2, -3에서의 전류값이 점차적으로 증가하는 것으로 보아 전극표면이 활성화되어 부식이 활발히 진행됨을 유추할 수 있다.

Table 2는 0.013 wt.%의 염소이온 농도의 SPS 용액에서 석고의 첨가량에 따른 시간별 pH 변화량을 나타낸 것으로서, 석고 첨가량의 증가에 따라 pH의 감소가 선형적으로 감소하는 것을 알 수 있으나 그 차이는 매우 미약하였으며, 반응시간에 따른 pH 변화 또한 초기 48시간 이내에 현저한 감소를 보였으며 그 이후로는 별다른 pH 변화를 보이지 않았다. 따라서, 시멘트 몰탈 모사 세공용액 내에서 석고의 첨가가 pH에 미치는 영향은 그다지 크지 않음을 알 수 있었다.

Table 2. pH variation with time in addition of gypsum

Time(hr)	pH					
	Gypsum (wt.%) 5	10	15	20	25	30
0	13.51	13.49	13.48	13.47	13.43	13.41
48	13.29	13.12	13.24	13.22	13.19	13.20
72	13.27	13.22	13.13	13.19	13.17	13.09
96	13.23	13.20	13.19	13.16	13.14	13.13
120	13.19	13.23	13.14	13.21	13.13	13.15
144	13.27	13.24	13.18	13.22	13.24	13.17
216	13.20	13.09	13.19	13.15	13.20	13.21

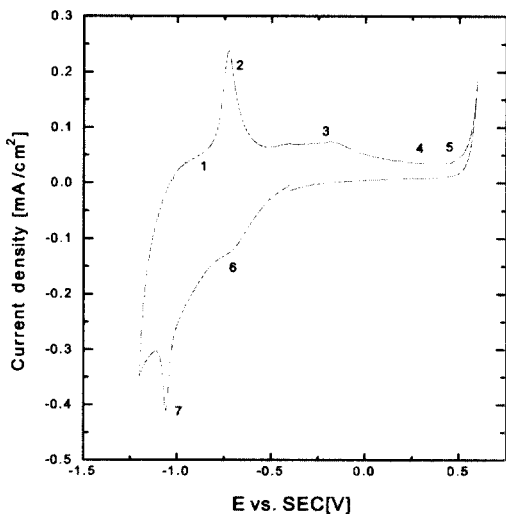


Fig. 1. Cyclic voltammogram for reinforcing steel in a simulated pore solution in addition of 0.16M NaCl.

### 3.2. 자연전위 변화 및 표면 관찰

모든 금속은 각각의 평형전위를 지니고 있으며, 기준전극에 대해 음의 방향으로 큰 값을 나타낼수록 이온화하기 쉬운 상태로 존재하게 된다. 이러한 현상은 부식의 유무를 판단하는데 있어 매우 유용한 방법으로 철근이 공시체 내에서 갖는 평형전위를 측정하여 염분 농도에 따른 부식의 유무를 판단하였다.

Table 3은 각기 염분 농도를 달리한 석고가 함유된 시멘트 몰탈(A), 앞의 시험체에 방청제가 첨가된 시멘트 몰탈(A+) 및 일반 시멘트 몰탈(B) 속에 위치한 철근 시편으로부터 측정된 자연전위 값을 나타낸 것으로서, 염분의 함유량 증가에 따라 자연전위 역시 일반적으로 음의 방향으로 증가하는 경향을 나타냄을 알 수 있었다. 시멘트 몰탈 타설 초기에는 모든 시험체의 자연전위가 비교적 높았으나, 시간 경과에 따라 낮아지는 현상은 시멘트 고유의 강알칼리성에 의해 철근 표면에 부동태 피막이 자연적으로 형성되기 때문이다. A의 경우 염분 첨가량에 따라 자연전위는 염소이온에 의한 공식(pitting corrosion)에 의해 열역학적으로 음의 방향으로 증가함을 알 수 있으며, ASTM C876에 기준되어 있는 -0.35 V 이하의 조건에서 약 95% 이상의 부식 가능성이 있다는 사실을 고려할 때, 1.6과 3.0 wt.%의 염분을 함유한 시험체에 있게 되는 철근 시편에서는 부식이 활발하게 진행되고 있는 것으로 판단할 수 있다. 그러나, A+의 경우 방청제 첨가에도 불구하고 전위는 A의 경우에 비해 낮은 값을 나타냈으며 염분량 변화에도 별다른 차이점을 나타내지 못하였다. B의 경우 역시 A+와 비슷한 수치들을 나타냈으며 단순히 자연전위 값으로부터 부식유무를 판단한다면, 모든 시편에서 부식이 발생하고 있다고 볼 수 있으므로, 자연전위 값이 반드시 부식의 유무를 판가름할 수 있는 척도라고 보기에는 무리가 있을 것으로 사료된다. 즉, 염분의 첨가량에 따른 자연전위는 일정한 경향성을 가지며 감소한다고는 판단하기 어려우며, 오히려 방청제 첨가시 자연전위는 음의 값으로 증가함으로써 부식현상이 더욱더 활발히 진행되는 것으로 추측되었다. 이에 대한 정확한 부식현상은 철근 표면의 외관조사에 의해 관찰이 가능하다. 시험체로부터 얻어진 철근 표면의 근접촬영 결과를 9주와 16주 후로 나누어 평가한 결과로서, 9주 후의 모습은 철근의 하단부에서 발청이 시작되었으며 공시체 내부 철근의 모습은 석고를 포함한 시험체(A)와 석고와 방청제를 포함한 시험체

Table 3. The variation of corrosion potential as a function of time in an acceleration test (V vs. Cu/CuSO<sub>4</sub>)

Sample	Cl <sup>-</sup> (wt.%)	Week															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
A	0	-0.02	-0.12	-0.12	-0.08	-0.10	-0.12	-0.09	-0.05	-0.07	-0.15	-0.18	-0.19	-0.17	-0.19	-0.21	-0.12
	0.013	-0.12	-0.22	-0.3	-0.24	-0.2	-0.17	-0.16	-0.2	-0.22	-0.28	-0.26	-0.32	-0.32	-0.26	-0.24	-0.16
	1.6	-0.31	-0.43	-0.56	-0.59	-0.53	-0.56	-0.56	-0.51	-0.44	-0.44	-0.46	-0.52	-0.48	-0.39	-0.37	-0.32
	3.0	-0.11	-0.64	-0.63	-0.68	-0.63	-0.66	-0.71	-0.65	-0.58	-0.61	-0.63	-0.69	-0.62	-0.49	-0.45	-0.41
A+	0	0.04	-0.62	-0.57	-0.34	-0.51	-0.57	-0.52	-0.46	-0.41	-0.44	-0.46	-0.46	-0.50	-0.38	-0.42	-0.22
	0.013	0.06	-0.31	-0.32	-0.2	-0.45	-0.37	-0.40	-0.44	-0.22	-0.30	-0.26	-0.28	-0.31	-0.21	-0.32	-0.12
	1.6	0.01	-0.56	-0.55	-0.56	-0.56	-0.61	-0.55	-0.55	-0.58	-0.58	-0.48	-0.5	-0.51	-0.41	-0.41	-0.23
	3.0	-0.08	-0.67	-0.61	-0.63	-0.68	-0.63	-0.69	-0.68	-0.56	-0.53	-0.51	-0.45	-0.44	-0.58	-0.58	-0.53
B	0	-0.14	-0.31	-0.31	-0.28	-0.39	-0.37	-0.35	-0.32	-0.36	-0.44	-0.54	-0.50	-0.48	-0.48	-0.49	-0.38
	0.013	-0.06	-0.37	-0.24	-0.18	-0.16	-0.12	-0.15	-0.2	-0.2	-0.48	-0.51	-0.45	-0.45	-0.35	-0.52	-0.35
	1.6	-0.25	-0.56	-0.61	-0.59	-0.55	-0.55	-0.55	-0.53	-0.57	-0.44	-0.6	-0.56	-0.53	-0.46	-0.51	-0.32
	3.0	-0.45	-0.54	-0.67	-0.63	-0.61	-0.63	-0.65	-0.61	-0.67	-0.61	-0.66	-0.61	-0.61	-0.58	-0.58	-0.47

(A+)의 표면에는 검은 색의 부식 생성물을, 시멘트만으로 만들어진 시험체(B)에는 갈색의 부식생성물을 관찰할 수 있었다. 그러나, 외관 조사에 의한 철근 표면의 부식 현상은 자연전위의 결과와는 많은 차이를 나타내고 있는데, B의 경우 1.6 wt.%와 3.0 wt.%의 염분 함유시 발청이 많은 진행을 보이지 않았었던 반면, A와 A+의 경우에는 위의 두 가지 경우를 포함하여 염분이 함유되지 않은 시험체에서도 발청이 진행되고 있음을 확인할 수 있었다. 석고가 함유된 시멘트 몰탈 내의 철근의 부식생성물은 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 계열, 보통 시멘트 몰탈 내의 부식생성물은 FeOOH 계열의 부식생성물을 나타내는 것으로 추정되어, XRD로 화합물의 결합상태와 XRF의 원소 분석을 통해 평가하였으나 세 시험체 모두 부식생성물이 비슷한 비율의 FeOOH(JCPDS card NO. 26-792)와 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(JCPDS card NO. 26-1136)로 이루어진 것으로 나타나 뚜렷한 차이점은 발견할 수 없었다. 그러나, 16주 후의 모습에서는 A, A+ 및 B의 경우 모두 서로 비슷한 양상을 나타내고 있음을 알 수 있으며, 외관 조사시 B에 비해 A와 A+의 경우 철근과 시멘트 몰탈과의 접착력을 감소시키는 결과를 나타내고 있음을 알 수 있었다.

외관 사진은 실제로 부식생성량을 정량화함으로써 각각의 시험체에 대한 정확도를 기할 수 있었다. 실험 전 철근무게에서 9주와 16주 후의 sand blasting 처리 후 철근의 부식생성물을 제거한 시험체의 무게차로부터 실제의 부식생성량을 도출할 수 있었다<sup>7</sup>. Table 4은

Table 4. Weight loss of rebar after 9 and 16 weeks

(a) 9 weeks

Cl <sup>-</sup> conc.(wt.%)	A	A+	B
0	1.12	0.22	0.21
0.013	2.20	1.72	0.02
1.6	2.76	1.93	0.33
3.0	2.26	0.17	0.89

(b) 16 weeks

Cl <sup>-</sup> conc.(wt.%)	A	A+	B
0	1.84	0.61	0.33
0.013	2.35	0.39	1.39
1.6	2.93	2.34	3.10
3.0	2.39	1.28	0.59

9주와 16주 후의 부식생성량을 나타낸 것으로서 9주 후의 결과는 석고가 함유된 시멘트 몰탈의 경우가 함유되지 않은 경우에 비해 부식생성량이 현저히 증가하는 결과를 보이고 있음을 알 수 있으며, 이 경우 방청제 첨가시 염분이 함유되었을 때 부식생성물의 양을 줄일 수 있는 결과를 도출할 수 있었다. 16주 후의 결과에서도 염분 농도 1.6 wt.%인 경우를 제외하고 전반적으로 석고가 함유된 철근의 경우 부식생성물의 양이 높았으며, 방청제 첨가시 부식을 억제시키는 결과를 확인할 수 있었다. 이처럼 외관 사진과 실제의 부식생성물의 정량적인 수치와 큰 차이점을 나타내는 현상은 실험오차를 감안하더라도 석고가 함유된 시멘트 몰탈

의 경우 틈새 부식이 부식현상을 지배하고 있는 것으로 추정되어졌으며 실제로 sand blasting 처리시 틈부식 정도를 확인할 수 있었다.

9주 후의 석고가 함유된 시멘트 몰탈 내의 철근의 하단부를 약 7~8 mm 정도 절단하여 그 단면을 polishing한 후 EPMA 분석을 하였다. 염분이 함유되지 않은 철근은 20~30  $\mu\text{m}$ 의 산화물층이 잘 나타나 있는데, 이러한 부동태피막이 철근의 부식 현상을 방지하는 역할을 수행하게 된다. 그러나 염분의 함유량이 증가함에 따라, 초기의 부동태피막은 부식에 의해 고유의 성질을 잃고 부식생성물을 방출하였으며, 염소이온 mapping 결과에서 부식생성물 층에 염소이온이 고르게 존재하고 있음을 확인할 수 있었다.

ppm 정도로 보통 시멘트 몰탈에 비해 약 3배정도 높은 수치를 나타내었다. 부식에 대한 정확한 메카니즘 및 그 원인에 대해 현재로서는 정확히 판단할 수 없으나, 석고 첨가량이 증가함에 따라 pH 감소량보다는  $\text{SO}_4^{2-}$ 가 부식에 미치는 영향이 지배적임을 본 연구를 통하여 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

염분을 함유한 몰탈 환경하에서 기존의 시멘트 몰탈을 대체할 수 있는 석고계 세라믹 몰탈 내에서의 철근 부식 가속화 현상을 연구하여 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

- 1) 시멘트 몰탈과 석고가 첨가된 시멘트 몰탈 내 철근의 외관조사와, 무게 손실정도에 의해 부식현상을 진단할 수 있었다.
- 2) 부식가속화 장치를 이용할 때, 단기간 내에 부식현상을 고찰할 수 있었다.
- 3) 시멘트 몰탈 모사 세공용액 내에서의 석고 첨가로 인한 pH변화는 작으나 실제 공시체 시료의 용출 실험에서  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 용출이 큰 것으로 미루어 부식 메카니즘에  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 영향이 크다는 것을 알 수 있었다.
- 4) 철근의 외관 관찰은 실제로 부식 생성량을 정량화 함으로서 각각의 시료에 대한 정확도를 기할 수 있었다.
- 5) EPMA 분석을 통하여 염분의 함유량이 증가함에 따라 초기의 부동태피막은 부식에 의해 고유의 성질을 잃고 부식 생성물을 방출함을 알 수 있었다.
- 6) 석고를 첨가한 시멘트 몰탈은 일반 시멘트 몰탈에 비해 부식생성물의 양이 증가하였으나 방청제 첨가시 부식생성물의 양을 줄일 수 있었다.

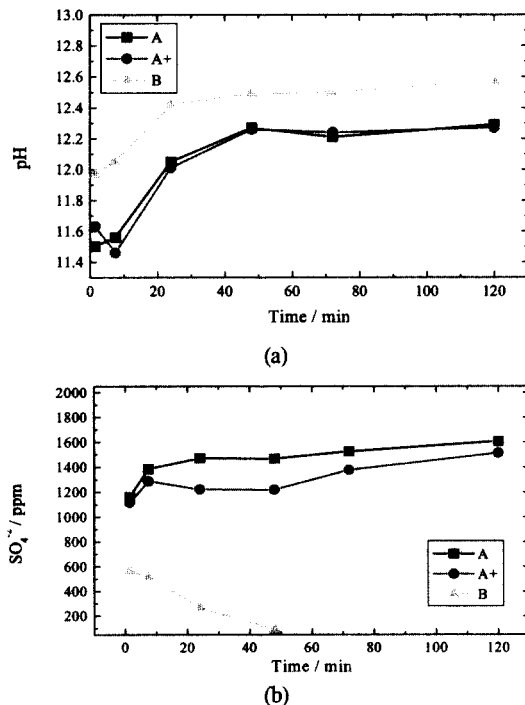


Fig. 2. pH(a) and  $\text{SO}_4^{2-}$ (b) variation with time.

앞에서 기술한 바와 같이 석고가 함유된 시편에서의 부식생성물의 증가 현상을 고찰하기 위해 공시체로부터 시료를 채취하여 용출 실험을 행함으로써 pH 변화, Cl<sup>-</sup> 농도 및  $\text{SO}_4^{2-}$  농도를 시간별로 측정하여 이를 Fig. 2에 나타내었는데, pH의 경우 석고가 들어간 시험체의 경우 평균 0.5 정도가 감소하는 결과를 나타내었으며,  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 경우 석고가 유입되었을 때, 약 1500

#### References

1. Y. M. Kim, K. S. Kim, B. S. Choi, J. S. Ko and S. K. Park, *Analytical Science*, **12**, 166(1999).
2. J. Zelic, R. Krstulovic, E. Tkalcic and P. Krolo, *Cement and Concrete Research*, **29**, 819(1999).
3. F. Wenger and Metaux, *Corrosion et Industrie*, 742(1987).
4. A. K. Suryavanshi, J. D. Scantlebury and S. B. Lyon,

- Cement and Concrete Composites.*, **20**, 263(1998).
5. K. S. Rajan and Venkatnath K., Non-Chromate Anodic Corrosion Inhibition with Desired Deposition Control in Industrial Cooling Water Systems, *Proc. Int. Conf. on Corrosion*, 628(1997).
  6. L. Hachani, C. Fiaud, E. Triki and A. Raharinaivo, *Brit. Corr. J.*, **29**, 122(1994).
  7. S. C. Nam, C. H. Paik, W. I. Cho, B. W. Cho, K. S. Yun and H. S. Chun, *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **9**, 811(1998).
  8. M. Itagaki, M. Tagaki and K. Watanabe, *Electrochim. acta*, **41**, 1201(1996).
  9. I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam and H. Takenouti, *Electrochim. acta*, **20**, 913(1975).
  10. M. Keddam, O. R. Mattos and H. Takenouti, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 266(1981).
  11. C. Y. Chao, L. F. Lin and D. D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1874(1982).
  12. M. G. Ali, *Anti-corrosion*, 10(1990).
  13. J. Flis and T. Zakroczyński, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2458(1996).