

칼슘 전착처리 후, 시멘트 모르타르 속 철근의 부식속도에 대한 EIS 모니터링

김제경¹, 기성훈^{2*}, 이정재³

EIS monitoring on corroded reinforcing steel in cement mortar after calcium electro-deposition treatment

Je-Kyoung Kim¹, Seong-Hoon Kee^{2*}, Jurng-Jae Yee³

Abstract: The primary purposes of this study are to understand a fundamental effects of electro-deposition on reinforcing steel in saturated Ca(OH)₂ electrolyte, and evaluate the corrosion rates of rebars under cyclic 3wt.%NaCl immersion and dry corrosion environment. The three cement mortar specimens with cover thickness 5, 10 and 30mm, were prepared in the experiment. To monitor the corrosion rates of rebars in mortar, the three cement mortar specimens were exposed to 110 wet-drying cycles(8-hour-immersion in 3wt.%NaCl and 16-hour-drying in a room temperature) in the laboratory. During the wet-dry cycles, the polarization resistance, R_p, and solution resistance, R_s, were continuously measured. The instantaneous corrosion rates of rebars on the effect of electro-depositing with sat. Ca(OH)₂ electrolyte were estimated from obtained R-1p and degrees of wetness were estimated from R_s values. From the experimental results, the corrosion rates of rebars were greatly accelerated by wet/dry cycles. During the mortars exposed to drying condition, the large increases in the corrosion rates were showed at all rebar surfaces in three mortar specimen, attributed from the accelerated reduction rates of dissolved oxygen in drying process. However, the corrosion rates on rebar surface electrochemically deposited with sat. Ca(OH)₂ electrolyte showed the clear decreases, caused by calcium deposits in the porous rust layer.

Keywords: Corrosion, Ac Impedance, Wet-Dry Cyclic Process, Cement Mortar

1. 서 론

강알칼리성(pH12~13)을 띠는 콘크리트에 매입된 철근(탄소강)의 표면에는 불용성 물질인 부동태 피막이 형성되어 산화작용(또는 부식작용)이 억제된다. 하지만 부동태 피막은 콘크리트 pH가 9이하이거나, 콘크리트 공극 내 염소이온 농도가 일정 수준 이상인 환경에서는 불안정하게 된다(So, H. S. et al., 2006). 이때 콘크리트 내부 공극에 수분과 산소가 충분할 경우 철근은 산화되어 안정화(부식현상)되려는 경향을 갖는다. 경화된 콘크리트에 매입된 철근이 부식되면 부피증가에 따라 콘크리트에 내부응력을 증가시키며, 균열의 원인이 된다. 철근부식은 중성화 및 동결융해와 같은 메카니즘과 복합적으로 작용하여 콘크리트의 내구성을 저하시키는 주요 원인으로 알려져 있다(Lee, S. T. et al., 2010). 특히 해양구조물은

부식 환경에 쉽게 노출될 수 있어 사용기간의 증가에 따라 철근부식에 취약할 수 있어 특별한 관리가 요구된다(표1참조). 그 중에서 해수에 구조물의 일부가 노출된 해양구조물(교량, 항만 등)에 그림 1과 같은 음극방식법이 많이 활용되고 있다(Kim, K. J., 2006).

Fig.1과 같이, 해수 중에 침지된 콘크리트 구조물속의 철근의 부식을 방지하기 위해 음극방식법을 적용할 경우, 해수 중에 용존된 이온 중 칼슘, 마그네슘 이온은 탄산칼슘(CaCO₃)

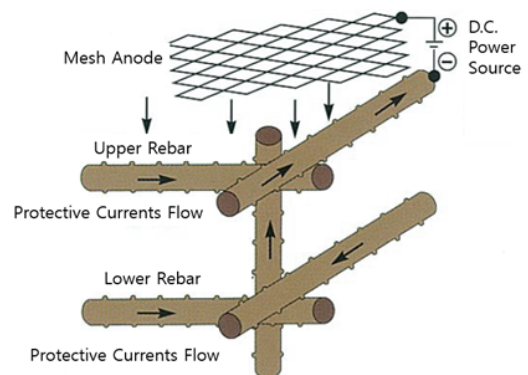


Fig.1 A schematic diagram on cathodic protection for the rebars in concrete structure

¹정회원, 동아대학교 해양도시건설·방재연구소 (교육부지정 대학중점연구소), 연구교수

²정회원, 동아대학교 건축공학과 조교수

³정회원, 동아대학교 건축공학과 교수

*Corresponding author: shkee@dau.ac.kr

University Core Research Center for Disaster-free and Safety Ocean City Construction, Dong-A University, Busan, 49315, Korea

•본 논문에 대한 토의를 2020년 1월 31일까지 학회로 보내주시면 2020년 2월호에 토론결과를 게재하겠습니다.

이나 수산화 마그네슘(Mg(OH)₂)을 주성분으로 하는 화합물로 형성되고, 이런 석출물은 음극인 철근표면에 전착된다.

생성된 석회질 피막(Calcareous deposits)은 철근의 부식방지를 위한 물리적인 방호벽 역할을 하면서 용존산소의 확산 및 환원반응을 억제하는 것으로 알려져 있다(Kwon, S. J. et al., 2012). 또한, 철근표면에 철보다 낮은 부식전위를 갖는 용융아연 등을 코팅하거나, 에폭시가 도장된 철근을 사용하기도 한다. 한편 콘크리트 배합에 철근의 부식억제제(Inhibitor)를 첨가하여 철근에 견고한 부동태피막을 유도하는 방법을 활용하기도 한다. 하지만 지금까지 적용되고 있는 철근의 방식법은 주로 신규 철근 콘크리트 구조물의 시공에 적용할 수 있는 방법이며, 사용 중인 구조물의 국부적인 부식에는 적용하기 어려운 실정이다.

이러한 문제를 해결하기 위한 여러 가지 개선대책이 개발되고 있으며, 그 중에서 콘크리트 미세균열에 대한 인공균열 치유 및 철근의 부식속도 제어공법으로 전기화학적 방법이 있다. 철근 콘크리트 구조물의 장수명화를 위해 철근의 부식 저항성이나 구조물 내구성능의 증대는 잠재기 및 진진기에 직면한 구조물의 성능보강에 매우 중요한 것으로 생각된다(Kyung J. W. et al., 2006). 해당 과제에 대한 국내의 연구수준은 아직 초기 단계에 있으며, 균열의 억제에 의한 실제 내구성 향상에 대한 정도, 지속적인 유지관리 기법으로서의 실용성에 대한 검증이 충분히 확보되지 않은 상태이므로 이와 관련된 상세한 연구가 필요한 것이 사실이다(Lee, C. H. et al., 2009). 특히 해수에 침지와 건조가 반복적으로 노출된 해양 콘크리트의 전착에 따른 방식법의 효과가 실험적으로 연구된 사례는 적다. 이러한 배경에 따라, 이 연구에서는 칼슘 전착에 따른 침지 및 건조 환경에 노출된 모르타르에 매입된 철근의 전기화학적 특성변화를 실험적으로 확인하고자 한다. 실험적 연구를 위하여, 두 개의 철근(탄소강)이 매입된 모르타르 시편을 제작하였다. 세 가지 피복두께(5, 10 및 30mm)를 갖는 시편을 준비하여, 3wt.%NaCl 염수에 침지 및 건조 환경에 반복

적으로 노출시켜, 피복두께에 따른 부식 및 전착효과를 관찰하였다. 철근의 3가지 상태(부동태 상태, 부동태 손상에 따른 초기 부식 발생, 전착 후 방식피막 형성상태)의 전기화학적 특성을 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy) 모니터링을 통하여, 칼슘전착이 부동태가 손상된 철근의 부식 메커니즘 제어에 효과적임을 실험적으로 확인하였다는 데 의미가 있다.

2. 실험 및 측정방법

2.1 실험체 준비

Fig.2는 본 실험에서 사용된 모르타르 시편의 형상을 보여주고 있다. 모르타르 시편 내부에 직경 10mm, 길이 100mm의 철근 두 개를 매입하였다. 각 철근에서 양쪽 단부 길이 45mm는 열수축튜브와 B-코팅제를 활용하여 절연하였다. 중간의 10mm는 노출시켜 모르타르와 직접 부착되도록 하였다. 이 연구에서 고려된 철근의 유효면적은 약 3.1cm²이다. 모르타르는 보통 포틀랜드 시멘트와 ISO 표준사를 활용하여, 물-시멘트 비 0.6, 시멘트-모래 비 0.5의 배합비로 제작하였다. 피복두께의 영향을 관찰하기 위하여 피복두께 5mm, 10mm 및 30mm를 갖는 실험체 3개를 준비하였다. 철근의 간격은 세 실험체에서 모두 10mm로 일정하게 유지하였다.

2.2 부식촉진 실험 및 EIS 모니터링

이 연구에서는 콘크리트 시편을 염수(3wt.%NaCl 수용액)

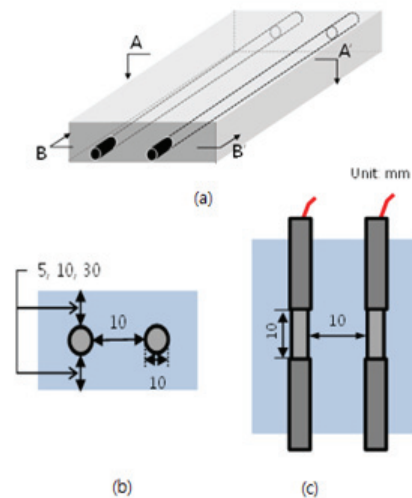


Fig.2 Specimen configuration and dimensions on reinforcing steels in a concrete specimen (a) isometric view, (b) sectional view A-A' and (c) sectional view B-B'

Table.1 Summary of rebar protection methods from corrosion in concrete

Protection Method	Benefits	Disadvantages
Cathodic protection	<ul style="list-style-type: none"> •Long term Protection •Permanence •Applicable on high resistance 	<ul style="list-style-type: none"> •Power supplier •Increasing initial construction and maintenance cost
Inhibitor	<ul style="list-style-type: none"> •Rebar protection 	<ul style="list-style-type: none"> •Increasing initial construction and maintenance costs
Epoxy coating	<ul style="list-style-type: none"> •Rebar protection 	<ul style="list-style-type: none"> •Increasing initial construction and maintenance costs

에 침지 및 건조 환경에 반복적으로 노출하여 철근의 부식을 촉진하였다. 8시간 침지 및 자연건조 16시간을 1 사이클로 하여 총 110 사이클의 반복 실험을 수행하였다. 부식 촉진 실험 과정에서 철근의 부식속도변화를 평가하기 위하여 교류 임피던스를 측정하였다. 교류 임피던스 측정은 침지 및 건조과정에 동반하는 모르타르의 전기저항 및 철근의 부식속도 측정을 위하여 같은 종류의 철근을 사용하여 2 전극식으로 측정되었다. 전기화학 측정 장비는 원아텍 ZIVE MP2 모델을 사용하였으며, 임피던스 측정에 사용된 교류의 진폭은 $\pm 10\text{mv}$ 이고, 부식속도를 신속하게 측정하기 위하여 각각 용액저항과 전하이동저항에 해당하는 10kHz와 10mHz 두 개의 주파수에 대응하는 저항을 측정하여, 분극저항을 모니터링 하였다(Kim J. K. et al., 2018). 고 주파수($f \rightarrow \infty$)에서 콘덴서 임피던스는 $1/\omega C_{dl} \rightarrow 0$ 로 되기 때문에 결과적으로 용액저항 R_s 가 측정되며, 저 주파수($f \rightarrow 0$)에서는 콘덴서 임피던스가 무한대로 되기 때문에, $R_s + R_c$ 가 측정된다. 즉, 고 주파수 임피던스와 저 주파수 임피던스의 차이로부터 식(1)과 같이 분극저항 R_p 를 구할 수 있다(Nishikata, et al., 2014).

$$R_p = Z_{low\ frequency} - Z_{high\ frequency} \quad (1)$$

2.3 칼슘전착

EIS 모니터링 결과, 부식속도가 일정 크기 이상에 도달하면 부동태가 손상되었다고 가정하고 칼슘전착을 개시하였다. 전착개시에 대한 기준은, 2001년 BRE(Building Research Establishment, 2001) 및 다수의 연구자(Joh S. H., et al. 2010) 들에 의해서 보고된 철근의 분극저항의 역수를 표준으로 삼았다. 즉, 부동태 영역에서는 그 값이 $4 \times 10^{-6} \Omega^1 \text{cm}^2$ 이하이며, 부식속도가 Low/Middle인 경우, $4 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-5} \Omega^1 \text{cm}^2$, High인 경우는 $4 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-4} \Omega^1 \text{cm}^2$, Very High인 경우는 $4 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-3} \Omega^1 \text{cm}^2$ 로 구분하였다. 이 연구에서는 철근 콘크리트 구조물의 열화과정 중에서 초기단계인 잠복기 및 진전기에 직면한 철근에 칼슘전착의 방지효과를 관찰하고자 한다. 따라서, 철근의 부식속도가 Low/Middle에 도달할 때인 $4 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-5} \Omega^1 \text{cm}^2$ 의 분극저항 범위에 도달하였을 때 전착을 개시하였다. 일반적으로 칼슘이온은 CaCO_3 를 주성분으로 하는 화합물 형태로 음극표면에 균일하게 석출하여 코팅되는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 CaCO_3 형태로 석출되는 화합물을 석회질막(Calcareous deposits)라고 한다(Kwon, S. J. et al., 2012). 포화 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 용액에서 $-10 \mu\text{Acm}^{-2}$ 의 전류를 인가할 경우, 철근표면은 음극으로 작용하여 (2)와 같은 용존산소의 환원반응이 일어나게 된다.



또한, 이산화탄소(CO_2)가 (3)과 같이, 물에 용해된 후, 물분자와 결합하여 H_2CO_3 를 형성하며(4),



이것은 쉽게 (4), (5)와 같이, H^+ 와 HCO_3^- 이온으로 해리되어 CO_3^{2-} 를 생성시키며, 포화 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 용액 중에서 전착에 의해 철근과 모르타르 계면으로 확산 및 농축된 다량의 칼슘이온에 의해 (6)과 같이 CaCO_3 화합물로 형성된다(Kwon, S. J. et al., 2012) (Lee C. H. et al., 2009).



본 실험에서는, 전기화학적 음극으로 작용하는 철근표면에 전류를 통해 Ca^{2+} 이온들이 이송된다. 전해질속 Bicarbonate (HCO_3^-)의 전리 및 전착 후, 건조과정(5일)에서 CO_2 의 용해 등에 의해 생성되는 CO_3^{2-} 와 Ca^{2+} 가 트랩되어 CaCO_3 를 주성분으로 하는 화합물이 철근표면에 전착하게 된다.

3. 결과 및 토의

3.1 동전위 및 정전류 음극분극 측정

칼슘의 효과적인 전착을 위하여 적절한 전착 전류밀도 및 시간을 선정하는 것이 중요하다. 이를 위하여 이 연구에서는 부동태가 손상된 철근의 음극 분극곡선을 측정하여, 부식전위로부터 약 200mv(vs. Ag/AgCl) 비한 전위에서의 전류밀도를 전착 전류밀도로 산정하였다. Fig.3은 모르타르 두께 5, 10, 30mm를 가지는 철근에 포화 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 용액에서 Sweep rate 1mv/sec.로 하여 침지전위에서 -2.0V(vs. Ag/AgCl)까지 측정된 결과이다.

전착시에 너무 큰 전류밀도를 사용할 경우, 철근표면에서 수소가스를 유발하여 칼슘이온의 철근 표면에 농축을 방해할 수 있다. 실험에 사용된 포화 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 용액이 pH13임을 고려할 때, Pourbaix digram(Denny A. Jones, 1996)으로부터 -1.1V(vs. Ag/AgCl) 이상부터 철근표면에 수소가스가 발생할 수 있다. 이를 방지하기 위하여, 전착을 위한 인가 전류밀도는 철근에 대응 전위가 -1.1V(vs. Ag/AgCl)보다 귀하게 되도록 결정하였다. 이 연구에서는 인가 전류밀도를 $-10 \mu\text{Acm}^{-2}$ 로 결정하여, 대응하는 전위가 대략 -0.8~-1.0V(vs. Ag/AgCl)에 형성되어, 철근표면에서 수소가스 발생을 억제할 수 있도록 하였다. Fig.4는 철

근이 매입된 모르타르에 $-10 \mu\text{Acm}^{-2}$ 의 전류밀도를 인가할 때 측정된 전위변화를 나타낸 것이다. 각 시험체는 포화 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 용액 중, 철근표면에서 수소가스 발생개시 전위인 -1.1V (vs. Ag/AgCl)보다 귀한 $-0.82\sim-0.88\text{V}$ (vs. Ag/AgCl)에서 형성된 것으로 보아, 본 실험에서 사용된 전류밀도는 전착효과를 위해 사용하기 타당한 것으로 생각된다(Kim, J. N., et al., 2007). Fig.4에서는 모르타르 두께에 따라 전착 안정에 필요한 시간이 다름을 보여주고 있다. 즉, 전착 전류인가 후, 철근표면의 녹과 전기이종층에 칼슘이온이 충분히 공급되어, 전위변화가 일정하게 되는 상태에 도달하는 시간은 상대적으로 5mm의 경우가 가장 짧고, 30mm의 경우는 전착개시 후, 10시간이 도달하더라도 5mm 및 10mm의 경우보다 안정해지지 않는 측정결과를 얻었다. 이것은 모르타르 두께가 두꺼운 30mm의 경우에 상대적으로 소량의 부식생성물로 인한 넓은 전착면적 및 모르타르 저항 등에 기인한 것으로 생각된다(Ryu J. S. et al., 2001). 또한, 전착시간을 결정하기 위해 채택된 전류밀도를 사용하여, 철근이

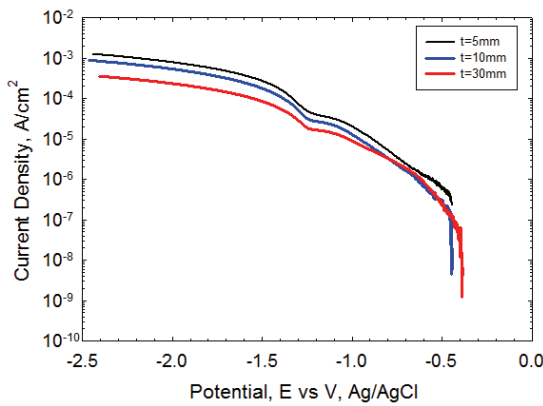


Fig.3 Cathodic polarization curves according to different mortar thickness in sat. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution from corrosion potential to 2.5V (vs. Ag/AgCl)

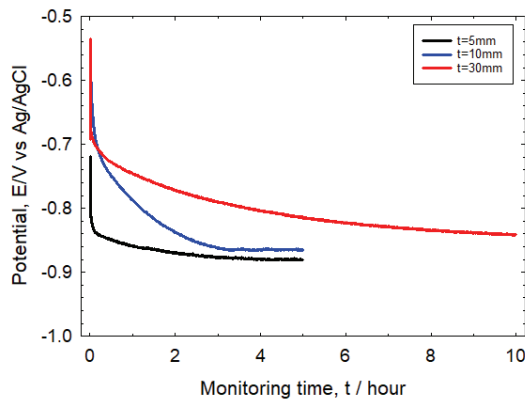


Fig.4 Corrosion potential changes according to different mortar thickness in sat. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution induced with $10 \mu\text{Acm}^{-2}$ for electro-deposition on rebar surface in mortar

매입된 모르타르 시험체에 인가된 전류밀도로 철근의 부식전위변화가 최대한 일정해지는 시간까지를 전착시간으로 결정하였다. 전착시간은 모르타르 두께 5 및 10mm의 경우는 5시간 진행하였고, 30mm의 경우는 10시간 동안 전착한 후, 시험체를 5일 동안 대기 중에서 건조시킨 후, 염수에서 침지 및 대기 중에서 건조가 반복되는 부식 환경에서 부식속도 모니터링을 다시 진행하였다.

3.2 침지-건조과정에 대한 부식속도 변화

Fig.5는 피복두께 5, 10 및 30mm를 갖는 시험체를 3wt.%NaCl 용액에 침지 및 자연건조를 반복(110 cycles) 실험 과정에서 철근의 부식속도(R_p^{-1}) 변화를 보여준다. 피복두께 5mm, 10mm 및 30mm의 시험체에서 전착개시 기준인 $4 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$ 에

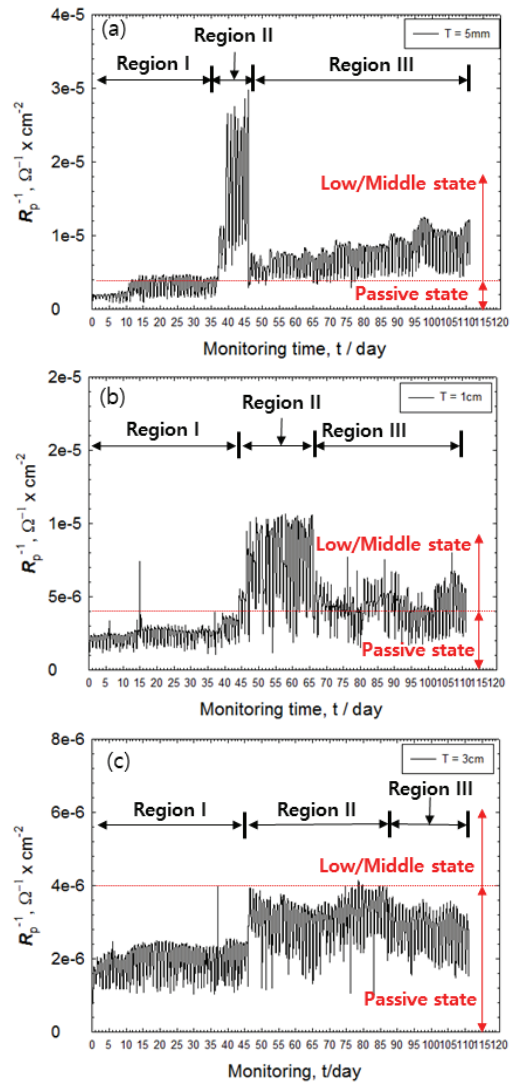


Fig.5 The variations of R_p^{-1} measured in 3wt.%NaCl solution for 110cycles, 8h immersion and 16h dry in one cycle, with different cover thickness : (a)5mm, (b)10mm, (c)30mm

도달시간은 각각 45일, 65일, 87일로 관찰되었다. 이 후, 포화 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 전해질 용액에서 $-10 \mu\text{Acm}^{-2}$ 의 전류밀도를 사용하여 철근표면에 칼슘이온 농축되도록 하였다. 모니터링 결과, 철근의 부식특성은 크게 3가지 구간으로 구분될 수 있다. Region I은 철근과 모르타르 계면에서의 높은 pH 및 낮은 농도의 염화물로 인해, 부동태 상태를 나타내며, Region II는 그 계면에서 염화물 농축 등에 의해 부식속도가 증가하는 영역임을 나타내었으며, Region III는 각 시험체에 대해 포화 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 용액에서 $-10 \mu\text{Acm}^{-2}$ 전류밀도로 전착 및 5일 동안 대기 중 건조를 거친 후, 철근의 부식속도가 다시 감소하는 것을 나타내었다.

3.2.1 Region I (부동태 상태)

Fig.6은 철근부식속진 실험의 초기단계(0~5th cycle)에서 철근의 부식속도(R_p^{-1})와 모르타르 계면에서 용액저항 R_s 의 변화

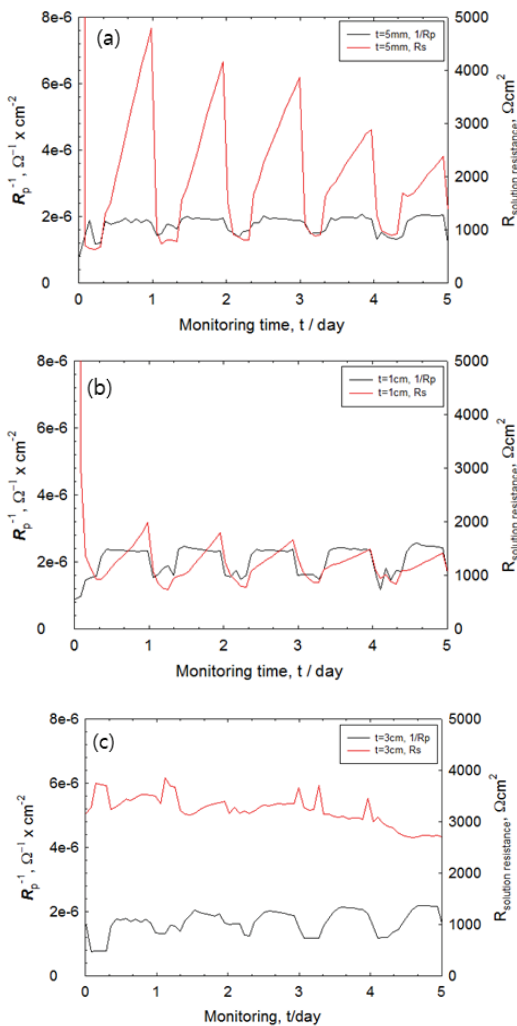


Fig.6 The variations of R_p^{-1} and R_s measured in 0 to 5th immersion and dry cycle on Region I with different cover thickness : (a)5mm, (b)10mm, (c)30mm

를 보여주고 있다. 모르타르 피복 두께가 5mm 및 10mm의 시험체의 경우는 침지-건조가 반복되는 환경에서, 용액저항의 최대 값은 건조과정에서 나타났다. 한편, 모르타르가 건조 과정에 노출되었을 때 침지상태에 비하여 부식속도가 약간 증가하는 것을 관찰하였다. 시험체의 침지 및 건조조건에서 용액저항의 값은 모르타르 두께가 얇은 시편에서 더 큰 차이가 나는 경향을 관찰하였다. 용액저항 값의 감소는 3wt.%NaCl 전해질 용액속의 염화물이 모르타르에 농축 정도를 나타내는 전기화학적 인자로 알려져 있다(A. P. Yadav, et al., 2004). 이 연구의 실험 결과는 두께가 얇은 시험체가 모르타르표면에서 철근 표면과 모르타르 계면까지의 건조속도가 빨라진다는 것을 보여준다. 결과적으로 모르타르 두께가 가장 얇은 시험체에서 염화물 농축이 가장 가속되고 있음을 보여준다. 하지만, 초기 부식실험에서는 모르타르 두께에 따른 부식속도 차이는 관찰되지 않았다. 이러

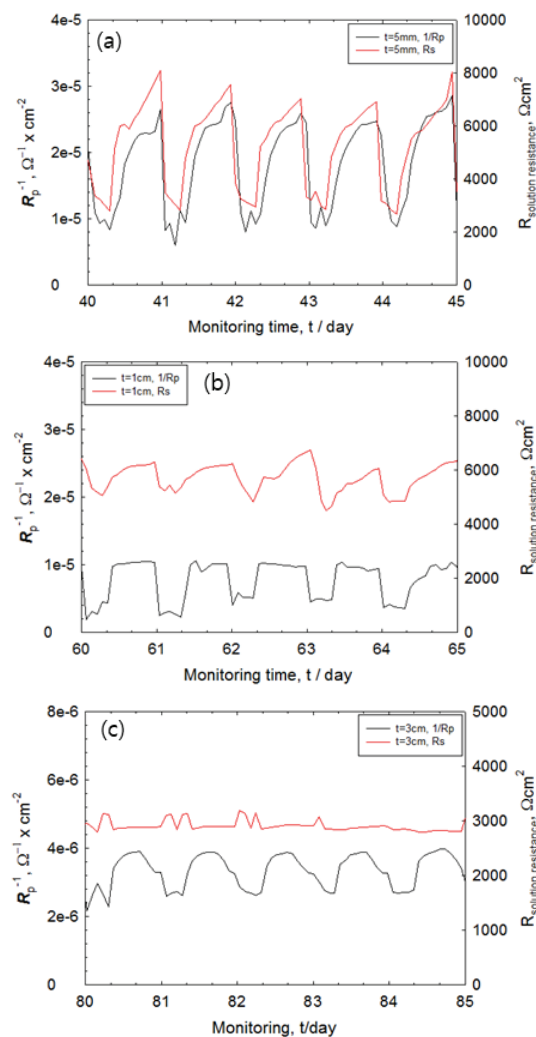


Fig.7 The variations of R_p^{-1} and R_s measured on Region II accelerated corrosion rates with different cover thickness : (a)5mm, (b)10mm, (c)30mm

한 결과는 철근이 아직 부동태 상태를 유지하고 있어 부식속도의 가속 메카니즘이 발현되지 않았기 때문으로 판단된다.

3.2.2 Region II (부동태 손상상태)

Fig.7은 임계 부식속도 이후, 철근의 부식속도(R_p^{-1})와 철근과 모르타르계면에서의 용액저항(R_s) 변화를 보여준다. 부식 촉진 실험에 따라, 철근 주위 콘크리트의 염화물 농축량이 증가하고, 이로 인하여 철근의 부동태 피막이 손상되면, 부식속도가 급격히 증가함을 알 수 있다. 부식속도의 증가는 피복두께가 작을수록 크게 나타나고 있다. 하지만, 흥미로운 관찰은, Region I과 달리, 침지-건조 사이클이 증가하여도, 용액저항(R_s)은 크게 감소하지 않는다는 것이다. 즉, Region I, Region II의 각각의 건조과정에 대한 R_s 측정값의 변화를 보면, 모르타르 두께 5mm의 경우, 2.5~5 $k\Omega cm^2$ 에서 8 $k\Omega cm^2$ 로, 10mm의 경우, 1.5~2 $k\Omega cm^2$ 에서 6 $k\Omega cm^2$ 로 증가하나, 상대적으로 두께가 2배 이상 두꺼운 30mm의 경우는 큰 변화가 관찰되지 않았다. 30mm의 경우, 철근 주위의 불충분한 모르타르 건조 등에 의해, 부식속도가 증가하지 않은 것으로 생각된다. 한편, 침지상태보다 건조 상태에서 부식속도 증가는 더 큰 것을 확인하였다. 이러한 결과는 철근주위의 전해질 습윤 상태가 건조과정과 더불어 감소하면, 철근 주위에서 용존산소의 환원 속도($O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$)가 증가하고, 철근/모르타르 계면에서 용액저항이 증가한다(A. Nishikata, et al., 1995). 더불어, 철근의 부식속도($F \rightarrow F^{n+} + ne$)는 증가하며, 일정수준의 건조 상태에 도달하여 R_s 값이 최대에 도달하면, 철근의 부식속도가 최대값을 나타내는 것으로 보인다.

3.2.3 Region III(철근의 재부동태 상태)

Fig.8은 철근의 전착처리 및 5일 동안의 건조 후, 3wt.%NaCl 용액에서 8시간 침지 및 대기 중 16시간 건조를 1cycle로 하여 철근의 부식속도와 용액저항의 변화를 보여준다. 전착처리를 위하여 실험체는 포화 $Ca(OH)_2$ 전해질 용액에 침지하여, $-10 \mu A cm^{-2}$ 전류밀도가 인가 되었다. 전착시간은 모르타르 두께 5 및 10mm 시험체에 대해 5시간, 모르타르 두께 30mm를 가지는 시험체에 대해서는 10시간 적용하였다. 전착을 완료한 후, 5일 동안 건조과정이 끝난 후, 3wt.%NaCl 용액을 사용하여 8시간 침지 - 16시간 건조하는 부식 환경 속에서, 철근의 부식속도는 감소하는 것을 확인하였다. 특히 두께가 가장 얇은 5mm에서 가장 크게 나타났으며, 두께가 증가할수록 그 효과는 감소하였다. 또한, 전착효과에 따른 철근의 재 부동태화 효과는 8시간 침지과정에서 보다, 16시간 동안 건조상태에 놓일 때 더 큰 것으로 보인다. Region II에서 모르타르 두께 5mm, 10mm 및 30mm의 건조과정에서 최대 부식속도 값(R_p^{-1})은 각각 약 2.6×10^{-5} , 1×10^{-5} 및 $4 \times 10^{-6} \Omega^{-1} cm^{-2}$ 를

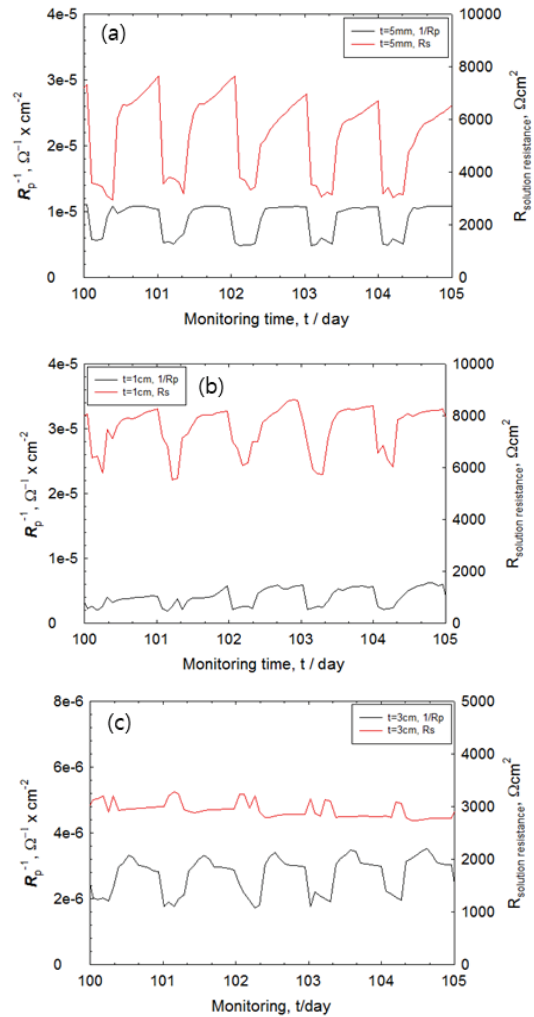


Fig.8 The variations of R_p^{-1} and R_s measured on Region III accelerated corrosion rates with different tcover thickness : (a)5mm, (b)10mm, (c)30mm

나타내었다. 포화 $Ca(OH)_2$ 용액으로 전착 후, Region III에서 최대 부식속도 값은 각각 1×10^{-5} , 0.6×10^{-5} 및 $3.6 \times 10^{-6} \Omega^{-1} cm^{-2}$ 정도가 측정되었다. 반면, 침지과정에서 부식속도 값(R_p^{-1}) 변화는 두께에 따라, Region II에서 약 1×10^{-5} , 0.4×10^{-5} 및 $2 \times 10^{-6} \Omega^{-1} cm^{-2}$ 이며, 전착 후, Region III에는 약 0.4×10^{-5} , 0.2×10^{-5} 및 $2 \times 10^{-6} \Omega^{-1} cm^{-2}$ 으로 측정되었다. 전착처리에 따라 칼슘은 철근 표면과 모르타르 계면에 존재하는 Porous rust layer의 void를 메우는 것으로 보인다. 시험체가 건조과정에 놓일 때, 철근표면에 형성된 다공질 녹 속에 농축된 Ca^{2+} 가 침지과정보다 쉽게 CO_3^{2-} 와 결합되어, $CaCO_3$ 가 형성됨으로서 철근의 부식속도를 더욱 감소시킨 것으로 생각된다.

4. 결 론

모르타르에 매입된 철근을 110일 동안 3wt.%NaCl 용액에 침지 및 대기 중에서 건조를 반복하여, 전기화학적 방법을 통해 모니터링을 진행한 후, 전착효과에 대해 다음과 같은 결론을 얻었다.

철근과 모르타르 계면의 용액저항 변화는 모르타르가 얇을수록, 모니터링 초기 급속히 감소하며, 이는 염화물이 그 계면에 농축된 결과이며, 침지 및 건조 반복횟수가 증가하게 되면, 부식에 의한 철근표면의 녹 형성으로 인해 그 용액저항은 증가하였다.

철근의 부식속도는 용액저항이 낮은 침지과정보다 용액저항이 높은 건조과정에 놓일 때, 최대로 증가하게 되며, 이러한 경향은 모르타르 두께가 낮은 경우에 보다 명확하게 측정되었다.

전착개시 후, 부식속도는 두께가 낮은 경우에 그 효과가 큰 것을 나타내었고, 침지과정에서 보다는 부식속도가 최대로 되는 건조과정에서 가장 큰 효과를 보여 주었다.

감사의 글

This research was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education (2016R1A6A1A03012812).

References

1. So, H. S. (2006), Environmental Influences and Assessment of Corrosion Rate of Reinforcing Bars using the Linear Polarization Resistance Technique, *Journal of Korean Society of Civil Engineering*, 22(2), 107-114.
2. Kim, K. J., Lee, M. H., Moon K. M. (2006), Principle and Application of Cathodic Protection for Concrete structures, *Journal of the Korea Concrete Institute*, 18(5), 23-33
3. Lee, S. T., Moon, D. J., Kim, W. J., Moon, J. H. and Kim, H. S. (2010), Application of Macrocell Sensor System for Monitoring of Steel Corrosion in Concrete Structure Exposed to Marine Environment, *Korean Society of Coastal and Ocean Engineers*, 22(4), 241-247.
4. Kwon, S. J., Lee, M. H., Park, S. S. (2012), Development and Application of Anti-Corrosive Steel Using Electro-Deposition of Sea Water (1) – Development of Electro-Deposition System Using Sea Water, *Journal of Korea Institute for Structural Maintenance and Inspection*, 16(5), 78-87.
5. Kyung J. W., Tae S. H. and Jang S. Y. (2006), Application of Electrodeposition Method, *Journal of the Korea Concrete Institute*, 18(5), 41-46.
6. Lee, C. H., Song, H. W. (2009), Experimental Study on Artificial Crack Healing for Concrete Using Electrochemical Deposition Method, *Journal of the Korea Concrete Institute*, 21(4), 409-417.
7. Kho, Y. T., (1999), *The fundamentals of Corrosion and Anti-corrosion*. The Corrosion Science Society of Korea, 3-14.
8. Kim, J. K., Kee S. H., Yee J. J. (2018), Corrosion Monitoring of Reinforcing Bars in Cement Mortar Exposed to Seawater Immersion-and-dry Cycles, *Journal of the Korea Institute for Structural Maintenance and Inspection*, 22(4), 10-18.
9. A. Nishikata, Qingjun Zhu, and E. Tada (2014), Long-term monitoring of atmospheric corrosion at weathering steel bridges by an electrochemical impedance method, *Corrosion Science*, 87, 80-88.
10. Denny A. Jones (1996), *Principles and Prevention of Corrosion 2nd Edition*, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, USA, 61.
11. Ryu J. S. and N. Otsuki (2001), Crack closure of reinforced concrete by electrodeposition technique, *Cement and Concrete Research*, 32, 159-164.
12. Building Research Establishment (2001), *Corrosion of steel in concrete: In Investigation and assessment Digest 444, Part2*, BRE, London, UK.
13. Joh, S. H., Lim, Y. C., Mohamed Ismail, Lee, and Han Seung (2010), Fundamental Study on Developing Embedded Mini-Sensor for Nondestructive Diagnosis Corrosion of Rebar, *Journal of the Korea Institute for Structural Maintenance and Inspection*, 14(6), 179-186.
14. Kim, J. N., Jee, N. Y. (2007), A Study on the Distribution of Stern-Geary Constant for Calculating the Corrosion Current Density of Steel Reinforcement in Concrete by means of the Polarization Resistance Method, *Fall Conference of Korea Concrete Institute*, 577-580.
15. A.P. Yadav, A. Nishikata, and T. Tsuru (2004), Electrochemical impedance study on galvanized steel corrosion under cyclic wet-dry conditions-influence of time of wetness, *Corrosion Science*, 46, 169-181.
16. A. Nishikata, Y. Ichihara, and T. Tsuru (1995), An Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Atmospheric Corrosion Study, *Corrosion Science*, 37(6), 897-911.
17. Kwon S. J., Lee S. M., and Park S. S. (2012), Development and Application of Anti-Corrosive Steel Using Electro-Deposition of Sea Water(2) – Evaluation of Application Rebar with Electro-Deposition Using Sea Water, *Journal of the Korea Institute for Structural Maintenance and Inspection*, 16(6), 155-162.
18. Lee C. H., Kim T. S., and Song H. W. (2009), Corrosion Resistance of Blended Concrete and Its Application to Crack Healing, *Journal of the Korea Concrete Institute*, 21(6), 689-696.

Received : 09/09/2019

Revised : 12/20/2019

Accepted : 12/30/2019

요 지 : 본 연구는 시멘트 모르타르 속에 매입된 철근이 3wt.% NaCl 전해질 수용액에 8시간 침지 및 대기 중에서 16시간 건조가 반복되는 환경에 있을 때 교류 임피던스법을 이용하여, 10kHz에서 용액저항, 10mHz에서 전하이동저항을 측정하여, 그 값의 차이로부터 분극저항을 계산하여 부식속도를 측정하였다. 부식속도를 제어하기 위해 포화 Ca(OH)₂ 용액에서 일정시간 전착하여, 그 효과를 관찰하였다. 철근의 부식속도는 용존산소의 확산속도 증가에 의해, 침지보다는 건조 환경에서 가속되었으며, 이것은 모르타르 두께가 얇을수록 명확히 측정되었다. 침지 및 건조 반복횟수가 증가함에 따라, 철근의 부식속도는 부동태에서 Low-middle 상태로 가속되었으며, 그 기준은 다수의 연구자들이 사용한 기준을 사용하였다. 이 기준에 의해 철근의 부식속도가 Low-middle 상태가 되면, 포화 Ca(OH)₂ 용액에서 -10 uA/cm² 전류밀도를 사용하여 철근에 전착을 진행하고, 5일간 건조시킨 후, 3wt.% NaCl 용액에서 침지-건조 반복실험을 다시 진행하면서, 부식속도를 측정하였다. 측정결과, 모르타르의 두께가 얇은 경우, 부식속도의 감소를 명확히 관찰하였다. 또한, 전착에 의한 철근의 부식속도 감소는 침지상태에서 보다 철근이 건조과정에 놓일 때, 더욱 크게 측정되었다. 전착처리에 따라 칼슘은 철근표면과 모르타르 계면에 존재하는 Porous rust layer의 void를 메우는 것으로 보인다. 시험체가 건조과정에 놓일 때, 철근표면에 형성된 다공질의 녹층속에 농축된 Ca²⁺가 침지과정보다 쉽게 CO₃²⁻와 결합되어, CaCO₃가 형성됨으로서 철근의 부식속도를 더욱 감소시킨 것으로 생각된다.

핵심용어 : 부식, 교류 임피던스, 침지-건조 반복과정, 시멘트 모르타르, 전착
