

해수침지-건조 환경에 노출된 모르타르속 철근의 부식속도 평가

김제경^{1*}, 기성훈², 이정재³

Corrosion Monitoring of Reinforcing Bars in Cement Mortar Exposed to Seawater Immersion-and-dry Cycles

Je-kyoung Kim^{1*}, Seong-Hoon Kee², Jurng-Jae Yee³

Abstract: The primary purposes of this study are to understand a fundamental aspect of current uniformity around a reinforcing bar (rebar) in cement mortar, and to develop an accurate monitoring method in a wet-dry cycling process with the alternative current (AC) impedance method. Three cement mortar specimens with two embedded rebars were prepared in the laboratory. As a main variable, the distance between two rebars was designed to be 10, 20 and 30 mm with the same thickness of 20 mm. To simulate the corrosion of rebars in concrete structures in a marine environment, three cement mortar specimens were exposed to 15 wet-drying cycles (24-hour-immersion in seawater and 48-hour-drying in a room temperature) in the laboratory. It was observed that the potential level shifted to a noble value during corrosion potential monitoring, which is attributed to acceleration of dissolved oxygen diffusion at the drying process. AC impedance was measured in a frequency range from 100 kHz to 1 MHz on a wet-drying process. A theoretical model was proposed to explain the interface condition between the rebars and cement mortar by using the equivalent circuit consisting of a solution resistance, a charge transfer resistance and a CPE (constant phase element). It was observed that the diffusion impedance appeared in a low frequency range as corrosion of rebars progresses. At the drying stage of the wet-drying cycles, the currents line for monitoring tended to be non-uniform at the interface of rebar/mortar, being phase shift, θ , close to -45° .

Keywords: Corrosion, Ac impedance, Wet-dry cycling process, Cement mortar, Current uniformity

1. 서론

콘크리트는 압축강도와 비교하여 현저히 낮은 인장강도(압축강도의 약 10% 내외)를 갖는 재료이다. 철근콘크리트는 이러한 콘크리트의 단점을 보완하기 위하여 인장응력이 작용하는 단면부에 철근을 함께 배치한 복합재료이며, 현재 전 세계적으로 건축 및 토목 구조물에서 가장 많이 사용되는 구조 재료로, 인류가 개발한 복합재료 중 가장 실용화에 성공한 재료로 평가받고 있다(Ryu et al., 2017).

강알칼리성(pH 12~13)을 띠는 콘크리트에 매입된 철근(탄소강)의 표면에는 불용성물질로 부동태피막이 형성되어 산화작용(또는 부식작용)이 억제된다. 하지만 부동태 피막은 콘크리트의 pH가 9 이하이거나, 콘크리트 기포 내 염소이온 농도가 일정 수준 이상의 환경에서 불안정하게 된다(So, et al., 2006). 이러한 상태에서 철근이 콘크리트 내부 기공의 수분과 산소가 충분하여 부식성 환경에 노출되면, 환경과 평형을 이루어 안정화(또는 부식현상) 되려고 하는 성질을 갖는다. 철근부식은 중성화 및 동결융해와 같은 메카니즘과 복합적으로 작용하여 콘크리트의 내구성을 저하시키는 주요원인으로 알려져 있다(Lee et al., 2010). 따라서 철근콘크리트 구조물의 내구성을 파악하기 위해서는 철근의 부식상태를 파악하는 것은 구조물의 유지관리 관점에서 매우 중요하다.

철근의 부식정도를 평가하기 위하여 가장 정확한 방법은 무게감량법과 같은 직접측정법이다. 하지만 무게감량법은 콘크리트에 매입된 철근의 부식정도를 측정하기에는 정확성 및 일관성이 좋지 않을 뿐만 아니라, 연속적인 측정 및 모니터링이 어렵다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 기존연구자들은 철근 환경, 부식속도 및 정도를 평가하고 모니터링하기 위하여 전기화학적 방법을 활용하고 있다. 대표적인 전기화학적 철근부식 평가법은 Table 1에 정리되어 있다(Kho, 1999). 자연전위측정법은 콘크리트 매입된 철근의 산화작용으로 전하

량변화를 측정하여 부식정도를 평가하는 방법이다. 대표적 전기화학적 평가법은 Table 1에 정리되어 있다(Kho, 1999). 자연전위측정법은 콘크리트 매입된 철근의 산화작용으로 전하

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

²중신회원, 동아대학교 건축공학과 조교수

³정회원, 동아대학교 건축공학과 교수

*Corresponding author: kjktit@dau.ac.kr

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

• 본 논문에 대한 토의를 2018년 8월 1일까지 학회로 보내주시면 2018년 9월 호에 토론결과를 게재하겠습니다.

의 이동에 따른 전위의 변화를 기준전극(reference electrode)을 이용하여 측정하는 방법이다. Fig. 1과 같이 고저항전위계의 양극(+)에 철근을 연결하고, 음극(-)에 기준전극을 연결하여 기준전극에 대한 철근의 전위를 측정한다.

Table 1 Summary of electrochemical methods for metal corrosion measurements (Kho, 1999)

Methods	Corrosion index	Application	
		Lab.	Field
Half-cell Potential	Qualitative	High	High
Electrical Resistivity	Semi-quantitative	Mid.	Low
Linear Polarization Resistance	Quantitative	Mid.	Very low
Electrochemical Impedance Spectroscopy	Quantitative	Low	Very low

ASTM C876에서는 부식전위에 따른 콘크리트 내부 철근의 부식 환경을 확률적으로 제시하고 있다. 예를 들어 황산동 기준전극을 기준으로 -200 mV 보다 높은 경우 부식이 발생하지 않을 확률이 90% 이상, -350 mV이하일 경우 부식이 발생할 확률이 90% 이상으로 명시하고 있다. 하지만 부식전위는 철근의 구조적인 요인(응력, 거칠기, 흠, 형상) 및 콘크리트의 환경적인 요인(통기상태, 온도, 수분함량, 염분농도 등)에 영향을 받는 인자로서, 단순히 자연부식전위가 기준이 아닌 조건으로는 콘크리트 내의 철근의 부식환경을 정확히 판단할 수 없다(Jeong, 2015). 한편, 전기비저항법(electrical resistivity)은 콘크리트 표면의 전기비저항을 측정하는 방법이다. 일반적으로 공극율이 큰 콘크리트 재료일수록 많은 수분을 함유할 수 있어 전기비저항이 작은 값을 나타낸다. AASHTO 기준에서는 전기비저항을 활용하여 콘크리트의 투수성을 평가할 수 있는 방법을 제안하고 있다. 또한 기존 연구자들은 전기비저항을 활용하여 콘크리트 내 철근의 부식활동도와 높은 상관관계를 갖는다고 보고하고 있다. 하지만 이 방법은 주로 콘크리트 표면의 저항을 측정하고자 하며, 철근 부식이 발생하는 철근과 콘크리트의 계면에서 영향을 정확히 판단하기 어려운 실정이다.

이에 반하여 분극저항법은 미소한 금속부식 활동에 높은 민감도를 보여 부식속도가 크지 않은 콘크리트와 같은 환경에서도 널리 사용되고 있다. 직류전원 기반 분극 저항법(Linear Polarization Resistance)은 비교적 간편한 장치를 활용하여 콘크리트에 매입된 철근의 부식속도의 정량값을 연속적으로 모니터링 할 수 있어 널리 활용되고 있는 실정이다. 국내에서도 시화호 수문과 서해대교 등의 중요 철근 콘크리트 구조물 내부의 철근의 부식속도를 측정하기 위하여 직류전원 기반 분극저항법을 활용하고 있는 것으로 보고되고 있다(Jang et al.,

2009; Kim et al., 2008). 일반적으로 해양환경에 놓인 교각 등은 비말대와 같이 침지와 건조과정이 반복되는 부분에서 부식속도가 크다고 알려져 있어, 부식속도의 정확한 측정을 위해서는 침지에 따른 습윤상태 뿐만 아니라 건조상태에서 분극저항이 함께 측정되어야 한다. 하지만 직류기반 분극저항법은 철근과 철근을 둘러싸고 있는 물질의 전기화학적 특성을 분리하기 어려운 단점이 있다. 즉, 침지와 건조 반복과정에서 콘크리트 전도성의 변화가 동반되며, 특히 건조과정에 놓여 있는 콘크리트 속 철근의 부식속도를 측정하기 위한 전류분포는 건조과정이 진행될수록 깊이에 따른 변화를 보이며 측정오류를 일으키는 원인이 된다. 따라서 일반적으로 직류 분극저항법은 건조상태의 콘크리트에 적용이 어렵다.

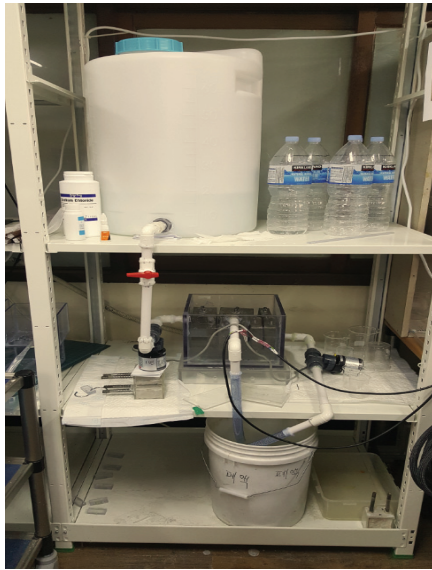
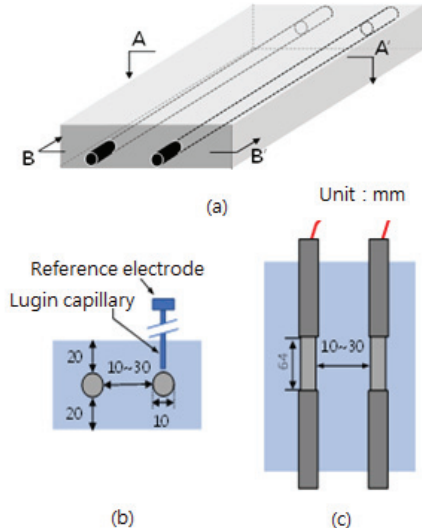
이러한 단점을 보완할 수 있는 방법으로 교류법이 있다. 이 방법은 주파수의 특성에 따라 저항(또는 임피던스)의 특성을 통하여 부식특성을 연구하는 방법은 전기화학적 임피던스 분광법(Electrochemical Impedance Spectroscopy)이라 부른다. 이 방법은 이상에서 언급한 직류신호에 의한 분석이 곤란한 경우에도 적용 가능한 방법으로서 부식속도 측정뿐만 아니라 다양한 전기화학적 현상을 이해하는데 유용하게 사용될 수 있는 방법(Kho et al., 1994)으로 알려져 있다. 즉 교류법에서는 저주파수($f > 0$, f: 주파수)에 해당하는 임피던스로부터 분극저항을 결정한다. 교류법이 직류법에 비해 좋은 점은 금속/용액계면에 포함되어 있는 다수의 반응에 대한 현상을 주파수 범위에 따라 분리할 수 있는 것이다(A. Nishikata et al., 2014). 예를 들면, 고주파수($f > \infty$) 영역에서 용액저항성분만을 분리가능하기 때문에 IR 보정이 가능하다. 따라서, 전하이동과정 및 확산과정을 주파수에 의해 분리하고 각각의 속도를 결정하는 것이 가능하며 부식기구 해석에 유효한 수단이 된다. 해수에 의해, 침지 및 전해질의 저항이 증가하는 건조과정에 노출되어, IR drop이 발생하기 쉬운 콘크리트와 같은 환경에서 보다 정확한 부식속도를 측정하는 것은 매우 중요하다.

본 연구의 목적은 해수침지 및 건조과정이 반복되는 철근 콘크리트 부위의 정확한 철근부식 측정을 위한 전기화학적 임피던스 분광법(EIS)의 활용성을 평가하는데 있다. 이러한 목적을 수행하기 위하여 (1) 두 개의 철근이 매입된 모르타르 시편을 제작하여, 해수침지 및 건조반복 과정에서 EIS를 활용한 철근의 부식전위 및 모르타르의 전기저항의 변화 관찰하였으며, (2) 건조 중 전류분포 불균일에 미치는 전극간 거리의 영향 분석 및 EIS 부식센서 개발을 위한 전극간 거리의 최적값 제안하였고, (3) EIS 활용한 분극저항 측정에 기반한 철근 부식 속도 평가 기법 제안하였다.

2. 실험 및 측정방법

2.1 실험체 준비

Fig. 1은 본 실험에서 사용된 모르타르 시험편의 형상을 보여주고 있다. 모르타르 시험편 내부에 직경 10 mm, 길이 100 mm의 원형철근(KSD3504) 두 개를 매입하였다.



(d)

Fig. 1 A mortar specimen including two electrodes and wet-dry environment: (a) overall view, (b) and (c) sectional views of the sections A-A' and B-B' in Fig. 1 (a), respectively, and (d) wet-dry environmental device

각 철근은 양쪽 단부의 45 mm는 열수축 튜브 및 B-코팅제를 활용하여 절연하였고, 중간의 길이 10 mm는 노출시켜 모

르타르와 직접 부착되도록 하였다. 모르타르 제작에 보통포틀랜드시멘트와 ISO 표준사를 활용하였으며, 물-시멘트 비 0.6, 시멘트-모래 비 0.5의 배합비로 제작하였다. 모르타르 시험체는 총 3개를 제작하였으며, 각각의 시험체에 배치된 철근의 간격은 10, 20, 30 mm로 유지하였으며, 깊이는 모두 20mm로 동일하도록 하였다. 모르타르를 타설하기 전 아크릴 몰드에 구멍을 뚫어 철근이 고정될 수 있도록 하여 철근이 설계된 위치에 정확하게 배치될 수 있도록 하였다.

2.2 교류 임피던스 측정

교류 임피던스 측정은 철근이 타설된 모르타르 시험편을 해수에 침지와 건조를 반복하는 과정에 수행하였다. 해수는 여름철 (2017년 8월) 부산광역시 영도섬 인접 해역의 표면수를 취득하였다. 모르타르 시험편을 부식환경에 노출시키기 위하여 해수침지 및 건조를 반복되도록 하였다(A.P, Yadav et al., 2004). 본 연구에서는 모르타르를 시험편을 Fig. 1(d)와 같은 침지 및 건조가 자동반복되는 장치에 설치하여, 해수에 1일 침지 후 자연건조 2일을 1사이클로 정하고, 총 15 사이클의 반복실험을 수행하였다.

교류 임피던스 측정은 건조과정에 동반하는 모르타르의 전기저항 및 철근의 부식속도 측정을 위하여 같은 종류의 철근을 사용하여 2전극식으로 측정하였다(그림 참조). 교류임피던스 측정을 위한 전기화학 측정장비는 Gamry 사의 Reference 600™을 사용하였다. Reference 600™는 10 μHz 에서 1 MHz의 주파수 범위에서 최대 3 V의 교류(AC) 전압을 인가하여 최대 600 mA의 전류를 측정하여 임피던스 값을 자동으로 모니터링 할 수 있는 기능을 제공하고 있다. EIS 측정의 정확도는 주파수와 교류진폭에 따라 결정되며, 본 연구에서는 10 mV의 진폭을 갖고 주파수 범위가 1 mHz에서 100 kHz까지 인가된 교류를 활용하여 임피던스를 측정하였다.

비교를 위한 목적으로 염화는 전극(Ag/AgCl vs. SSCE)를 기준전극으로 자연전위(half-cell potential)를 함께 측정하였다. 건조 상태에서 철근의 부식전위 측정시 안정한 값을 얻기 위하여 직경 5mm 플라스틱 관을 Fig. 1과 같이 모르타르 내에 배치하고, 관 내부에 한천분말 등을 활용한 Luggin capillary를 제작하였다. 건조중인 모르타르 표면에서 자연전위를 측정함으로써 발생하는 IR-drop을 방지하고, 기준전극을 철근(작업전극)의 근방에 위치하는 효과를 얻도록 하였다. 한편 해수 침지에 따른 염분농도를 측정하기 위하여 본 실험체 이외에 따로 제작된 체적 112cm³(5cm x 5cm x 4.5cm)인 염분농도 측정용 시험편을 0, 5, 15 사이클에서 채취 후, 분쇄하여 1mm 체에 걸러 실온에서 1일 건조 후, 10 g을 100 mL 증류수에서 24시간 침지시켜 염화물 이온 선택성 전극을 사용하여 측정하였다.

2.3 EIS 모델링

시멘트 페이스트에 매입된 철근의 전기화학적 임피던스 분광 특성은 저항과 전기저항용량으로 구성된 등가회로로 모델링된다. 본 연구에서는 Fig. 2에 표시된 R_s (용액저항), R_c (전하이동저항), CPE(constant phase element), W(Warburg Impedance)로 구성된 EIS 등가회로 모델을 활용하고자 한다(D.V. Riberio et al., 2016). R_s (용액저항)는 시멘트 내부의 공극을 채우고 있는 전해질 용액을 따라 발생하는 이온성 전도도를 나타낸다. C_{dl} (전기 이중층용량)은 모르타르와 철근의 계면의 이중층 용량을 의미하고, R_c (전하이동저항)은 철근에서 전기화학적 부식 메커니즘에 관여하는 전하의 이동에 대한 저항을 의미한다. 한편 W(Warburg Impedance)는 부식에 따른 확산을 고려하기 위하여 사용되었다.

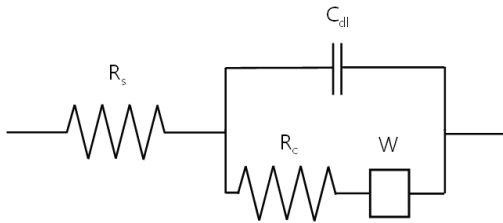


Fig. 2 Equivalent circuit model for EIS analysis (D.V. Riberio et al., 2016)

EIS 등가회로의 전체 임피던스 및 Warburg 임피던스는 각각 식 (1)와 (2)으로 표현된다(J.M. Deus et al., 2014).

$$Z = R_s + \frac{R_c}{(i\omega R_c C_{dl})^{\alpha_1} + (R_c / (R_c + Z_w))} \quad (1)$$

$$Z_w = \frac{W_R}{1 + (i\omega W_R C_2)^{\alpha_2}} \quad (2)$$

여기서 ω 는 각주파수($=2\pi f$), i 는 허수단위를 의미하며, α_1 은 CPE의 특성을 나타내는 상수값으로 부식이 진행됨에 따라 전기이중층 용량의 변화를 표현하기 위하여 도입되었다. 여기서 W_R, W_T 는 Warburg Impedance의 저항성분과 용량성분을 의미하고, α_2 는 부식에 따른 용량성분의 변화를 보정하기 위하여 도입되었다.

3. 결과 및 토의

3.1 해수침지-건조 반복에 따른 EIS 임피던스 특성변화

Fig. 3 (a)~(d)는 철근사이의 간격이 10mm인 모르타르 시험체의 침지-습윤 반복실험의 2, 6, 12 및 15 사이클에서 측정된 임피던스를 복소평면에 표현한 Nyquist plot(또는 Cole-Cole plot)이다. 또한, Fig. 2의 EIS 등가회로 모델을 활용하여 측정된 Nyquist plot을 curve fitting의 결과로 R_s (용액저항),

C_{dl} (전기이중층용량), R_c (전하이동저항) 등 주요변수를 구하였으며, 그 값은 Table 2에 정리하였다. 침지-습윤 반복실험의 얻은 Nyquist plot은반원의 형태를 띠고 있다. 이러한 현상은 실험의 초기단계에서 모르타르내 철근의 부식의 속도가 느리고, 부식생성물의 양이 많지 않기 때문에 확산에 따른 효과가 발현되지 않았기 때문이다. 한편 그림 3(b)의 Nyquist plot은 오른쪽으로 갈수록 허수부의 값이 커지는 현상을 보여주고 있으며, 이는 부식생성물의 증가에 따라 측정신호의 감쇠가 커지기 때문으로 판단된다.

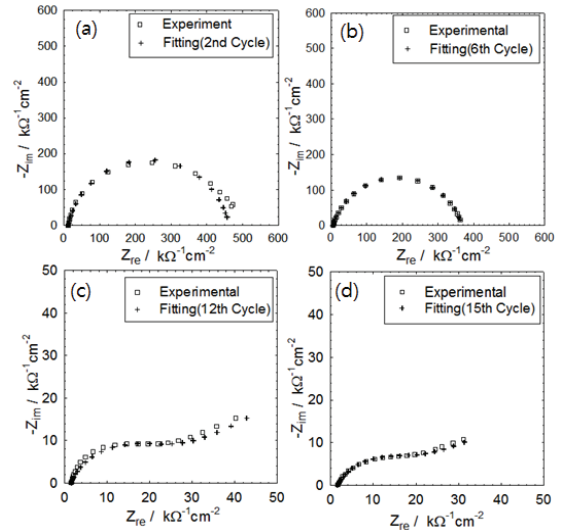


Fig. 3 Impedance plot in the complex plane

Table 2 Corrosion constants determined by fitting with equivalent circuit for the 2nd, 6th, 12th and 15th wet and dry process

Element	wet (2 nd)	wet (6 th)	wet (12 th)	wet (15 th)
$R_s, k\Omega cm^2$	11.5	0.9	0.4	0.7
$T, \mu F cm^2$	10	33	79	86
$R_c, k\Omega cm^2$	455	290	36	21
α_1	0.83	0.76	0.66	0.61
$W_R, \Omega cm^2$	-	-	200	220
$W_T, \Omega cm^2$	-	-	0.44	0.53
α_2	-	-	0.39	0.31

용액저항 R_s 값은 2 사이클 해수침지 시 11.5 $k\Omega cm^2$ 을 나타내었으며, 6 사이클 해수침지 시 0.9 $k\Omega cm^2$ 으로 감소하여, 해수침지 및 건조 사이클이 횟수가 증가함에 따라 점진적으로 감소하는 경향을 보였다. 이러한 변화는 해수에 침지 및 건조를 반복함에 따라 해수의 염화물이 모르타르 기공에 점차 농축되고, 모르타르 내 자유수의 이온의 양을 증가시킴에 따라 전기저항이 감소되는 현상을 잘 보여주고 있다. 이 값은 전기비저항 측정 시 얻을 수 있는 값과 유사한 값으로, 철근의 부식

활동(부식속도 및 부식정도 등)의 직접적인 정보를 주지는 못하지만, 용액의 전기전도성에 따라 철근의 부식환경을 파악하는데 유용한 값으로 알려져 있다.

한편 전하이동저항 R_c 는 2에서 12사이클에서 $455 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ 에서 $36 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ 로 급격히 감소되었다. 전하이동저항 값이 수십 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ 수준으로 감소되었을 때, Nyquist plot의 형태는 저주파 영역에서 찌그러진 반원의 형태를 띠는 것을 확인하였다. 이러한 현상은 등가회로 모델에서 Warburg Impedance 성분으로 설명될 수 있다. 철근 부식속도는 침지초기 높은 모르타르의 pH로 인해, 부동태 상태이었으나, 염분의 침투 등으로 인해 부동태 피막이 용해되고, 용존산소의 환원속도에 지배받는 것으로 생각된다. 이러한 현상은 철근의 부식활동이 증가함에 따라 모르타르 중 용존산소의 확산 현상이 증가에 따른 것으로 판단되며, 철근부식활동이 높아지고 있음을 보여주는 지표로 활용될 수 있을 것으로 보인다.

한편, CPE의 파라메타인 T 및 a_1 을 보면, a_1 값이 1에 가까운 0.87임을 고려해 볼 때 T 값은 전기이중층 용량, C_{dl} 로 생각할 수 있다. 하지만 cycle 증가에 따라 T 값은 증가하고 a_1 값은 감소하는 경향은 철근표면이 부식생성물 등의 부착에 의한 철근표면의 불균일화에 기인한 것으로 생각된다(A.P. Yadav et al., 2004; D.D. Macdonal, 2006).

3.2 해수침지-건조 반복에 따른 부식속도 및 전도도 변화

Fig. 4 (a) 및 (b)는 다섯 번째 cycle의 wet-drying 과정에서 시간 경과에 따른 철근의 부식속도 (R_c^{-1}) 및 모르타르의 전도도 (R_s^{-1})의 변화를 보여주고 있다.

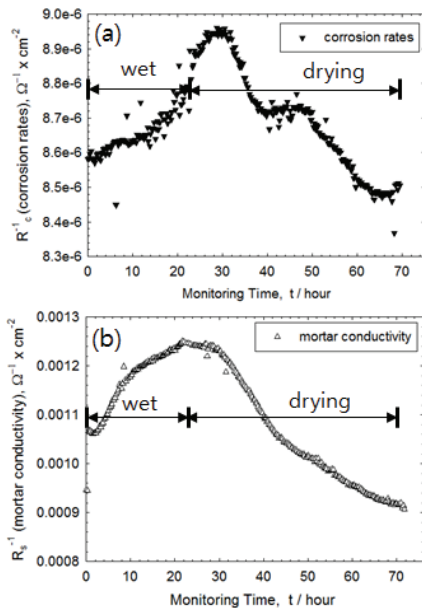


Fig. 4 Corrosion rates (a) and mortar conductivity (b) in the 5th cycle of wet-drying process

모르타르의 전도도를 측정하기 위한 주파수는 고 주파수 영역에서 10 kHz를 선택하고, 철근의 부식속도는 저 주파수 영역에서 10 mHz를 선택하여 측정하였다. R_c^{-1} 및 R_s^{-1} 값은 해수 침지 및 건조에 따른 부식환경의 변화와 더불어 급격히 변화하는 것을 관찰되었다. Fig. 4(b)를 보면, 앞 싸이클의 건조과정으로 철근주위는 낮은 전기 전도도이었으나, 침지시에 전기전도도는 지속적인 증가경향을 보여 주었다. 결국, 모르타르 속으로 전해질용액의 확산으로 인해 용존산소의 확산속도는 철근 부식속도를 증가시키며, 건조환경에서 철근주위의 전해질 두께가 임계치까지 감소하게 되면, 부식속도는 증가하게 되며, 일정수준이상으로 건조가 진행된다면 그 부식속도는 감소하게 되어, 건조과정중에 최대 부식속도를 나타내게 된다. 본 실험에서 최대 철근의 부식속도는 건조 후, 약 6시간 경과 후에 최대 부식속도를 나타내었다.

Fig. 5에서는 철근의 부식속도와 모르타르의 전도도 변화와 동반하여 철근의 부식전위 (E_{cor}) 변화는 해수 중에 침지된 경우와 건조 중일 때 70 mV (vs. Ag/AgCl, SSCE) 정도의 변화가 생기는 것을 알 수 있었다.

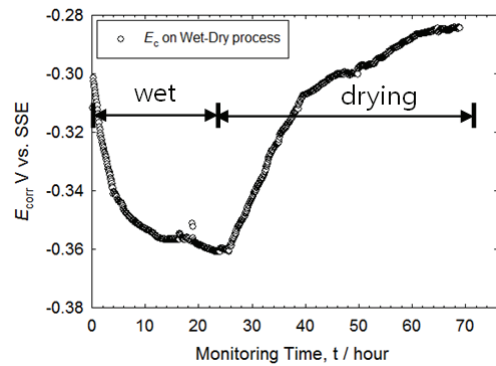


Fig. 5 Half-cell potential in reinforcing bars embedded in mortar specimen in the 6th cycle of wet-drying process

모르타르가 해수 중에 침지되어 있을 경우에는 약 -360 mV의 부식전위를 나타내는 반면, 건조가 진행됨에 따라, 부식전위는 양(+)의 방향으로 상승하여 -290 mV까지 증가하였다. 이와 같은, 철근 부식전위의 증감은 용존산소의 확산속도에 기인하며, 혼성전위설(Denny A. Jones, 1996)에 의하여 결정되는 부식전위는 모르타르가 해수 중에 침지되어 있을 때는 음극반응인 용존산소의 확산속도가 감소하여 일정한 반면, 모르타르가 건조과정에 놓일 때는 그 환원반응 속도가 상대적으로 증가하므로, 양(+)의 방향으로 철근의 부식전위를 변화시켜, Fig. 5와 같은 뚜렷한 변화를 가져온 것으로 생각된다.

3.3 건조에 따른 EIS 임피던스 특성변화

Fig. 6 및 7은 7번째 사이클에서 인입신호의 주파수가 100 kHz

에서 1 mHz로 변함에 따라 임피던스의 절대값 및 위상차의 변화를 보여주는 Bode plot이다. 각 그림 (a), (b), (c)에서는 해수침지, 1차 건조 및 2차 건조시 임피던스의 변화를 보여주고 있다. 또한 전극간격의 영향을 보여주기 위하여 전극간격 10 mm 및 30 mm 모르타르 실험체의 결과값을 함께 보여주고 있다.

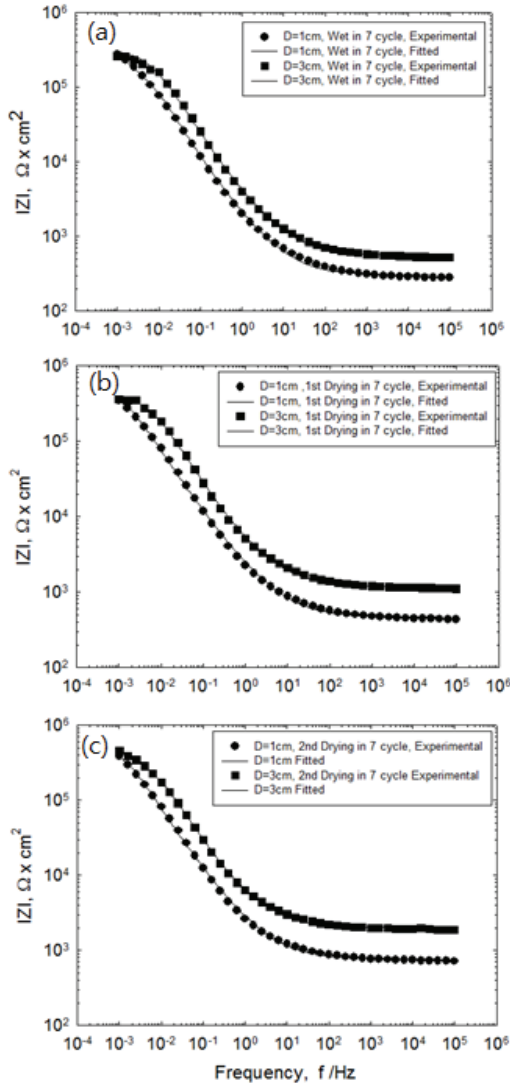


Fig. 6 The variations of the modulus of impedance with frequency measured at: (a) seawater immersion stage, (b) 1st drying stage and (c) 2nd drying stage of the 7th wet-drying process

Fig. 6에서 각 그래프에는 각 곡선에서 고주파 영역 및 저주파 영역에서의 임피던스 값은 각각 콘크리트의 용액저항 및 철근의 전자기동저항에 상응한다고 알려져 있다. 해수침지상태에서 건조상태가 됨에 따라 용액저항 및 전자기동저항값은 증가하는 경향을 보이고 있으며, 철근의 간격이 큰 경우 그 변화가 더 큰 것으로 관찰되었다.

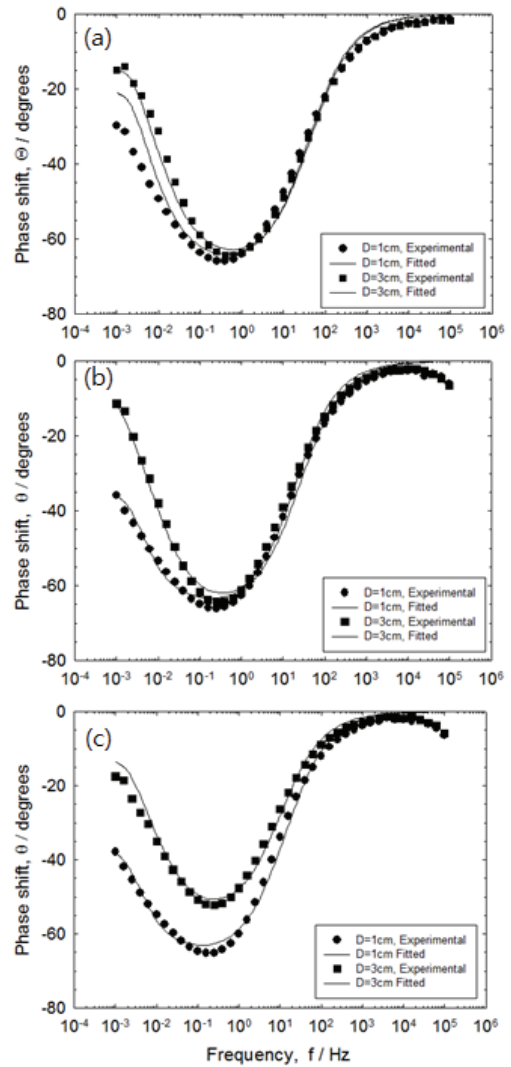


Fig. 7 The variations of the phase delay of impedance with frequency measured at: (a) seawater immersion stage, (b) 1st drying stage and (c) 2nd drying stage of the 7th wet-drying process

Fig. 7에서 위상차는 주파수가 10 kHz로 이동함에 따라 위상값은 0에 수렴하고 있다. 이러한 결과는 고주파영역에서 임피던스의 절대값이 저항성분임을 확인하여 준다(Fig. 3 참조). 반대로 주파수를 감소시키기에 따라 위상차는 증가하는 경향을 보이며, 약 1Hz 부근에서 최대 위상차를 보이고 있다. 위상차의 발생은 주로 전기이중층 용량과 관계가 있는 것으로 알려져 있다. EIS 모델을 활용한 curve fitting 결과인 Table 3에서, CPE의 특성을 나타내는 인자인 a_1 값은 약 0.75로 1에 가까운 값을 보이고 있다. 따라서 T 값은 전기이중층 용량 C_{dl} 로 해석될 수 있다. 위상차가 최대일 때 주파수를 전기이중층 용량과 관련된 특성주파수로 표현할 수 있다. 전기이중층 주파수에서 위상차는 해수침지상태에서 전극 간 거리가 10 mm 및 30 mm에서 60°이상의 값을 보이고 있다. 이 값은 전류선 분포의

Table 3 Corrosion constants determined by fitting with equivalent circuit at the 7th wet and dry process

Element	Distance between electrodes [mm]								
	wetting			1 st daydrying			2 nd daydrying		
	10	20	30	10	20	30	10	20	30
$R_s, k\Omega cm^2$	0.30	0.50	0.55	0.47	0.88	1.20	0.77	1.30	2.00
$T, \mu F cm^{-2}$	53	47	36	52	45	26	48	41	24
$R_c, k\Omega cm^2$	275	278	264	346	327	356	383	370	455
α_1	0.75	0.72	0.73	0.76	0.71	0.77	0.79	0.74	0.74

안정화와 관련된 임계 위상차(45°)를 초과한다(A. Nishikata et al., 1995). 따라서, 모르타르가 해수에 침지 중일 경우, Bode 선도상에 나타나는 위상차 변화에서, 30 mm의 경우에도 전극간 거리가 가까운 10 mm의 경우와 거의 같은 경향을 나타내었으며, 전류선 분포는 균일하며 부식속도를 측정하는 데는 문제가 없는 것으로 측정되었다. 이와 같은 경향은 본 실험에서 사용된 부식환경에 있어서 침지 후, 건조시작 15시간 후 측정된 Fig. 6 (b)의 결과에서도 유사하게 관찰되었다. 위상 지연은 45°를 초과하는 결과를 나타내었으며, 이는 저주파수 영역에서 전류선 분포가 균일한 것을 의미한다. 하지만 건조과정 2일째, 건조시작 약 40시간 후 측정된 결과를 나타내는 Fig. 6(c)를 보면, 전극간 거리가 30mm인 경우 위상차 최대값이 큰 폭으로 감소하였다. 이러한 변화는 전류선 분포가 2일째 건조과정중에 해수중에 침지 혹은 건조 1일째에 비해 상대적으로 전극사이의 전류선 분포가 전해질의 감소에 의해 다소 불균일한 것을 알 수 있다.

콘크리트나 모르타르와 같이 pore가 존재하는 환경에 있어서는 부식속도를 측정하기 위한 전류분포는 건조과정이 진행될수록, non-uniform하며, IR drop 등 오류를 일으키는 원인이 된다. Nishikata(A. Nishikata et al., 1995) 등은 대기부식속도의 측정에 교류 임피던스를 적용하고, 측정된 임피던스의 주파수특성을 1차원의 TML(Transmission Line) 회로모델에 의해 해석하는 것에 의해, 전류선분포의 균일성 및 IR drop의 문제를 해석 가능하다는 것을 밝혀 내었다. 콘크리트 및 모르타르와 같은 다공질 불균일한 pore에 접해있는 철근의 부식속도를 건조과정에서 평가하기 위해서는 전극사이의 거리를 줄여서, IR drop의 원인을 최대한 제거해야 한다는 것을 보여주고 있다. Fig. 7(c)와 같이 건조개시 2일째의 상태처럼, 모르타르 내부가 완전건조에 가까워지면, 불안정한 전류선분포에 의해 IR Drop이 발생하여 매우 큰 용액저항에 의한 분극저항 측정 오류가 발생한다.

3.4 해수침지-건조 반복에 따른 부식속도

교류임피던스 법을 활용한 부식속도 측정의 장점은 측정된 임피던스 값으로부터 곡선적합법을 통하여 콘크리트의 저항

성분과 분리된 철근의 전하이동저항을 비교적 간편하게 구할 수 있다는 점이다. 부식속도는 이 값을 분극저항 R_p 로 활용하여 다음과 같은 Stern-Geary 식에서 구할 수 있다(M. Stern et al., 1957).

$$i_{corr} = \frac{k}{R_p} \quad (3)$$

여기서 k는 비례상수이고, 양극, 음극 분극곡선의 Tafel 구배 b_a, b_c 에 의해 식(4)에 의해 주어진다.

$$k = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad (4)$$

Tafel 구배로부터 k값이 구해지면, 부식전류밀도는 식(3)에 의해 결정되며, 이 값을 부식환경에 노출된 시간을 고려하면 부식량 및 부식도를 추정할 수 있다. 이를 위해, 본 실험에서는 k값으로서 25 mv/dec.를 사용하였다(Kim et al., 2007).

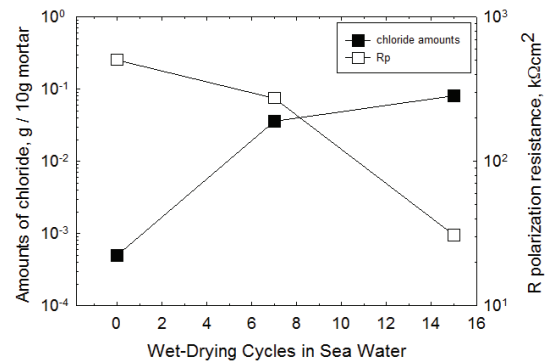


Fig. 8 The variation of R_c and amount of chloride in concrete pore with wet-dry cycles in sea water

Fig. 8은 EIS로 획득한 임피던스 실험값에서 곡선적합(curve fitting)으로 획득한 철근의 분극저항값을 보여주고 있다. 비교 목적을 위하여 콘크리트내의 염화물 농도의 변화도 동일한 그래프에 함께 표현하고 있다. 기존 연구자들에 의해 밝혀진 바와

같이, 염화물이 모르타르속으로 침투하여 철근주위에 농축될수록 철근의 부동태피막이 용해되어, 분극저항값은 감소하는 것을 알 수 있다. Fig. 8에서 비교된 모르타르속 염화물 농도는 모르타르 측정전에는 모르타르 10 g에 5×10^{-4} g(0cycle: 해수 침지-건조 반복 실험전), 0.0357 g (7번째 사이클), 0.0814gram (15번째 사이클)로 변화하였다. 이에 대응하는 분극저항 및 부식전류밀도는 $506 \text{ k}\Omega\text{cm}^2(0.05\mu\text{Acm}^{-2})$, $275\text{k}\Omega\text{cm}^2(0.09\mu\text{Acm}^{-2})$, $31\text{k}\Omega\text{cm}^2(0.8\mu\text{Acm}^{-2})$ 이었다.

이러한 값은 2001년 BRE(Building Research Establishment, 2001) 및 다수의 연구자(Joh et al., 2010)들에 의해서 보고된 철근의 분극저항, 부식전류밀도, 침식도에 대한 분류기준을 고려해 볼 때, 본 실험에 사용된 철근 부식속도는 연간 0.011mm 미만의 중간 부식상태인 것으로 판단된다.

4. 결론

모르타르에 타설된 철근을 해수중에 wet-drying 15 cycle동안 노출시켜 전기화학적 방법을 통해 모니터링을 진행하고, 주요 연구결과는 다음과 같이 요약될 수 있다.

- (1) 모르타르가 해수중에 침지한 직 후에는 Nyquist plot에 큰 반원을 나타내었으나, 시험시간이 증가함에 따라 분극저항값이 $36\text{k}\Omega\text{cm}^2$ 수준으로 감소하면, 저 주파수 부분에 직선부를 나타내었으며, 이를 통해 부식속도를 지배하는 부식기구는 용존산소의 확산속도인 것을 확인할 수 있었다.
- (2) 모르타르가 해수 중에 침지된 후, 철근의 부식속도와 모르타르의 전도도는 증가하였으며, 모르타르의 건조가 시작되면, 최대 부식속도 및 전도도를 나타내었다. 또한, 해수중에 침지과정에서 부식전위는 음의방향으로 -360mV (vs. Ag/AgCl)까지 이동하며, 모르타르의 건조가 시작되면 철근의 부식전위는 양의방향으로 -290mV 까지 상승하였다.
- (3) 부식속도를 모니터링하기 위한 전극간의 거리는 모르타르가 침지중 일때는 전류선분포가 균일하였으나, 위상차 결과로부터 건조시간이 길어질수록 불안정해져 -50θ (θ /degrees)까지 감소하는 경향이 측정되었다. 따라서 침지와 건조가 반복되는 구간에서 안정한 전류선분포를 확보하기 위해서는 전극사이의 거리를 일정수준 이하로 줄여야 함을 확인 할 수 있었다.
- (4) EIS로 측정된 임피던스 값으로부터 곡선적합법을 통하여 콘크리트의 저항성분과 분리된 철근의 전하이동저항을 비교적 간편하게 구할 수 있었다. 향후 해양환경에

서 해수침지 및 건조 반복 환경에 노출된 철근콘크리트 부재 내부의 철근 부식 모니터링에 활용한 검증실험을 수행할 예정이다.

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

- 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.
- A. Nishikata, Y. Ichihara, and T. Tsuru (1995), An Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Atmospheric Corrosion Study, *Corrosion Science*, 37(6), 897-911.
- A.P. Yadav, A. Nishikata, and T. Tsuru (2004), Degradation mechanism of galvanized steel in wet-dry cyclic environment containing chloride ions, *Corrosion Science*, 46, 361-376.
- 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.
- Building Research Establishment (2001), Corrosion of steel in concrete: In Investigation and assessment Digest 444, Part2, BRE, London, UK.
- D. D. Macdonald (2006), Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta.*, 51, 1376-1388.
- D.V. Ribeiro, J.C.C. Abrantes (2016), Application of electrochemical impedance spectroscopy(EIS) to monitor the corrosion of reinforced concrete: A new approach, *Construction and Building Materials*, 111, 98-104.
- Denny A. Jones (1996), Principles and Prevention of Corrosion Second Edition, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, USA, 86.
- J.M. Deus, B. Diaz, L. Freire, X.R. Novoa (2014), The electrochemical behaviour of steel rebars in concrete: an Electrochemical Impedance Spectroscopy study of the effect of temperature, *Electrochimica Acta.*, 131, 106-115.
- Jang, B. S., Cha, H. Y., Ahn, J. H., and Kim, B. S. (2009), Case study of Corrosion Monitoring Sensor for Marine RC Structure, *Spring conference of Korea Concrete Institute*, 263-264.
- Jeong, J. A. (2015), Consideration on the Risk of Corrosion Assessment in Reinforced Concrete Structure by Corrosion Potential Criterion, *Corrosion Science and Technology*, 14(3), 147-152.
- Joh, Sung Hyung, Lim, Young Chul, 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.

- Kho, Y. T. (1999), The fundamentals of Corrosion and Anti-corrosion. The Corrosion Science Society of Korea, 3-14.
- Kho, Y. T., and Park, K. W. (1994), Review of Polarization Resistance Measurement Methods, *Journal of Corrosion Science Society of Korea*, 23(4), 260-267.
- Kim, H. S., Lee, C. Y., Cheong, H. M., and Ahn T. S. (2008), Application of Long-term Monitoring Sensor for Detection of Steel Corrosion in RC structure under Marine Environment, *Conference of Korea Society of Civil Engineers*, 2645-2648.
- 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.
- 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.
- M. Stern, A. L. Geary (1957), Electrochemical Polarization No.1 theoretical analysis of the shape of polarization curves, *J. Electrochem. Soc.*, 104(1), 56-63.
- Ryu, H. S., An, G. H., Hwang, C. S., and Kwon, S. J. (2017), Changes in Corrosion Progress and Ultimate load of Tendon Under 20% and 40% of Ultimate Loading Conditions, *Journal of the Korea Institute for Structural Maintenance and Inspection*, 21(4), 47-52.
- 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.

Received : 11/29/2017

Revised : 06/18/2018

Accepted : 06/29/2018

요 지 : 본 연구는 시멘트 모르타르속에 매입된 철근주위가 건조될 때 불안정한 전류분포의 영향을 측정하고, 교류 임피던스 특성변화에 대한 영향을 고찰하는 것을 목적으로 한다. 건조과정중 철근의 전기화학적 반응을 측정하기 위해, 두 개의 철근이 매입된 3개의 시멘트 모르타르가 실험을 위해 준비되었다. 주요 변수는 20mm 모르타르 두께를 동일하게 가지도록 하여, 두 철근사이의 간격이 10, 20과 30mm가 되도록 하였다. 해양환경에서 콘크리트 구조물속의 철근 부식속도를 가정하기 위해서, 3개의 모르타르 시험체는 15 사이클의 침지-건조환경(해수에서 24시간 침지와 48시간 실온 건조)에 노출되었다. 부식전위의 변화는 건조중에 용존산소의 확산속도 증가로 인해 귀한 방향으로 이동하는 것이 관찰되었다. 침지-건조환경에서 교류 임피던스는 100kHz에서 1mHz까지 측정되었다. 철근과 모르타르사이의 계면상태를 설명하기 위해 이론적 모델이 제안되었으며, 그것은 용액저항, 전하이동저항과 CPE로 구성된 등가회로를 사용하였다. 철근의 부식이 진행됨에 따라, 저주파수 영역에서 확산 임피던스가 나타났다. 침지-건조 환경중 건조과정에서 이송차가 450에 가까워지는 현상으로써 전류분포가 불균일해지는 경향을 보였다.

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