

## 전기화학적 염소 추출법에 의한 시멘트 모르타르내의 철근 방식

남상철\*† · 임영창\* · 조원일 · 조병원 · 전해수\* · 윤경석

한국과학기술연구원 전지 · 연료전지센터, \*고려대학교 화학공학과  
(1999년 10월 11일 접수 : 1999년 12월 21일 채택)

### Anti-Corrosion Behaviour of Rebar in Cement Mortar by Electrochemical Chloride Extraction

Sang Cheol Nam\*†, Young Chang Lim\*, Won-Il Cho, Byung Won Cho,  
Hai Soo Chun\* and Kyung Suk Yun

Battery and Fuel Cell Research Center, KIST, Seoul 136-791, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received October 11, 1999 : Accepted December 21, 1999)

#### 초 록

전기화학적 염소 추출법에 의해 염분이 함유된 시멘트 모르타르내의 철근의 방식효과를 고찰하였다. 초기에 혼입된 염 중 약 43%가 Friedel 염 형태로 시멘트 모르타르내에 고정되었으며, 전기화학적 염소추출법에 의해 가용성 염소이온의 추출이 가능하였다. Fick's 2nd law에 의해 시간 및 거리에 따른 농도 profile의 예측이 가능하였으며, 이는 실제값에 근접하였다. 전기화학적 염소추출법 수행 후 부식전위는 양의 방향으로 상승하였으며, 교류 임피던스결과 부식이 억제됨을 알 수 있었다.

**Abstract :** Anti-corrosion behaviour of rebar embedded in cement mortar containing chloride ions was investigated by electrochemical chloride extraction(ECE). 43% of the initial chloride ions of the cement mortar was fixed to Friedel salts and the soluble chloride ions were successfully extracted by ECE method. Concentration profiles of the chloride ions were estimated by Fick's 2nd law with time and depth, and it was close to the real value. The corrosion potential increased to anodic direction after ECE test, and the corrosion of rebar was reduced as a result of AC impedance spectroscopy.

**Key words :** Electrochemical chloride extraction, Anti-corrosion, Cement mortar

#### 1. 서 론

콘크리트 구조물에서의 철근은 시멘트 경화체의 세공용액이 강 알칼리성을 띠고 있기 때문에, 그 표면에 산화피막을 만들어 부식으로부터 보호되고 있다. 그러나, 산성비 혹은 공기중의 이산화탄소 등에 의한 pH의 감소, 동절기 제설제로 사용되는 염화칼슘이나 해사의 사용에 의한 염분의 유입은 철근 표면에 형성된 다공성의 부동태 피막을 파괴시켜 부식반응을 촉진시키는 요인으로 작용한다. 이중에서도, 특히 콘크리트 내부에 염소이온이 혼입되어 있을 경우, 즉 외부로부터 염분이 침투하거나 제대로 세척이 안된 해사를 사용한 경우에는 초기에 이러한 부동태 피막이 생성되지 못하고 공식(pitting corrosion)의 형태로 부식반응이 진행되며, 이러한 결과는 본래의 체적에 비해 약 2.5 배 팽창된 부식생성물의 생성을 초래하여 구조물에 균열을 일으키게 하는 요인으로 작용하게 될 뿐만 아니라 미관상으로도 좋지 않은 영향을 가져다 주게 된다.

콘크리트 타설시 유입된 염소이온은 시멘트 종류 및 염소이온의 초기 함유량 정도에 따라 차이는 있으나, 보통 시멘트의 경우 경화시 시멘트 성분과의 화학반응에 의해 약 60% 정도가 Friedel염( $3\text{CaO} \cdot \text{AlO}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )의 형태로 고정되는 것으로 나타났으며,<sup>1)</sup> 나머지는 가용성 염의 형태로 매트리스 내부에 존재하여 부식반응에 참여한다. 이러한 부식을 방지하기 위해서 예폭시 도막철근<sup>2)</sup> 혹은, 부식 억제제<sup>3)</sup> 등을 사용하거나, 또는 부식이 전기화학반응이라는 점을 이용한 전기방식<sup>4)</sup> 등을 실시하고 있다.

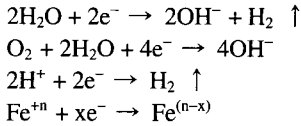
염소이온으로부터의 공식을 방지하기 위하여 콘크리트 내부에 존재하는 가용성 염을 전기적으로 추출하는 전기화학적 염소 추출법(Electrochemical Chloride Extraction, 이하 ECE라 칭함)은 1973년에 Batelle 연구소가 콘크리트 bridge decks에 처음으로 실시한 것을 시작으로,<sup>5)</sup> 그 후 몇몇 시도들이 있었으나,<sup>6,7)</sup> 이러한 방법이 상업화 되고 그 응용방법들이 널리 퍼진 것은 최근의 일이다.<sup>8-10)</sup> ECE법은 콘크리트 구조물 표면에 지지전해질로 둘러싸인 양극을 설치하고, 철근을 음극으로 사용하여 양쪽 전극사이에 일정 전위 혹은 전류를 인가하여, 콘크리트

†E-mail: scnam@kistmail.kist.re.kr

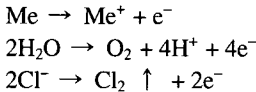
내부의 염소이온을 추출해 내는 방법으로, 추출된 염소이온은 표면의 지지전해질로 빠져 나와 콘크리트로부터 제거되어진다. 콘크리트 구조물 내부에는 일정한 크기의 미세 세공이 존재하고 있으며, 이러한 세공속에는 세공용액이 존재하게 되므로, 이를 통해 이온들은 이동할 수 있다. 이러한 실험들이 실제의 건축물에 그 응용이 가능함에도 불구하고, 그 효율성 면에서는 아직까지 논란의 여지가 남아 있으며, 외부에서 가해진 전기장 (driving force)이 콘크리트 미세 세공용액중의 이온들에 미치는 영향들에 관한 화학적 측면에서도 이론적 정보들이 부족한 실정이다.

철근을 음극으로 사용할 경우 그 전극표면에서는 콘크리트 미세 세공속의 수분과 산소, 또한 철근의 부식에 의한 pH 감소로 생성된 proton 이온과 부식생성물인 ferrous/ferric oxide의 환원반응이 진행되며, 이때 부식생성물인 갈색의 ferric hydroxide는 전자를 받아 검은색의 ferrous hydroxide나 magnetite 또는 금속상태인 철로 환원되어진다. 또한, 양극에서의 반응은 전극의 용출이나 물 분해, 그리고 추출된 염소이온의 염소 발생등이 될 것이다. 이를 반응식으로 정리하면 다음과 같다.

Cathode



Anode



이온종  $j$ 는 콘크리트 기지 내부에서 반대극으로 이동하며, 이러한 움직임은 물질전달을 나타내는 Nernst-Planck식으로 나타낼 수 있다. 이온의 전체흐름은 식 (1)과 같이 확산, 전기이동, 대류에 의해 결정되며, 콘크리트 내부에서의 대류에 의한 영향은 무시할 수 있으며, 외부에서 일정한 크기의 potential을 인가할 때 확산에 의한 영향이 전기이동에 비해 무시할 만 함으로, 전기이동(migration)에 의한 영향만을 고려하면 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$J_jx = -D_j \frac{\partial C_j(x)}{\partial x} - \frac{z_j F}{RT} D_j C_j \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_j v(x) \quad (1)$$

$$J_i(x) = -D_j C_j \frac{z_j F}{RT} \left( \frac{d\phi(x)}{dx} \right) \quad (2)$$

식 (2)는  $z_j F d\phi(x)/RT$ 를 곱한 것을 제외하고는 Fick's 1st law와 동일하며, 전기이동에 의한 확산계수를 순수한 확산에 의한 확산계수와 비교하기 위하여 식 (3)과 같이 표현하였으며, 이로부터 수학적 해법이 가능하였다.

$$D_m = D_d \frac{Z_j F d\phi(x)}{RT} \quad (3)$$

양극과 공시체 사이의 전기적 접촉성을 향상시키기 위해 존재하는 지지전해질은 외부에서 공시체 내부로 침투하여 ECE를

촉진시키게 된다. 동시에 양의 전하를 띠고 있는 알칼리 금속 이온은 철근 표면에 축적되어 음극 반응으로부터 생성된 OH-이온과 결합하여, 철근 주위의 pH를 높여 carbonation에 의한 부식가능성을 억제시키는 역할을 수행함으로써 일석이조의 효과를 얻게 된다. 이러한 ECE법은 상대적으로 짧은 처리시간과 연속적인 유지비가 필요없다는 점에서 많은 장점을 가지고 있지만, 최근의 연구들은 장시간의 ECE 처리를 통하여도 단지 전염분의 40~55%만을 제거한다고 보고하고 있으며, 따라서 추출 시간을 고려한 처리법이 철근의 부식을 억제할 지에 대한 관심이 높아지고 있다.

본 연구에서는 이러한 전기화학적 염소추출법의 가능성을 모색하기 위하여, 일정한 농도의 염분이 함유되어 있는 시멘트 모르타르 공시체를 제작하여, 공시체중에 존재하는 염분을 제거함으로써 염분에 의한 부식가능성을 낮추는데 목적을 두었으며, 간단한 수학적 해법을 이용하여 이를 예측하여 실제 실험결과와 비교하였다. ECE의 기본 공정은 음극방식법(Cathodic Protection, 이하 CP라 칭함)과 비슷하지만, CP가 ECE에 비해 장기 유지보수비 및 설치기술을 요하는데 반해, ECE는 단지 CP에 비해 높은 음극 전류만을 필요로 하기 때문에, 실제 해양구조물이나 염분이 기준치이상 혼입되어 있는 건축물에 있어 염분에 의한 부식반응을 억제시키는데 있어 큰 효과를 거둘 것으로 기대된다.

교류 임피던스법을 이용하여 부식생성량을 비 파괴적으로 정량화 할 수 있음을 증명하였으며,<sup>11)</sup> 이를 토대로 ECE 전, 후의 철근의 부식유무를 자연전위법과 교류 임피던스법을 이용하여 정성, 정량화 시키는데 주력하였으며, 주기적으로 온도, 습도가 유지되는 항온항습조 내에서 시멘트 모르타르내의 부식을 가속화 시킴으로서 ECE법을 행한 철근 시편과 시행하지 않은 시편과를 비교함으로써, 실제적인 방식효과를 고찰하는데 주된 목적을 두었다.

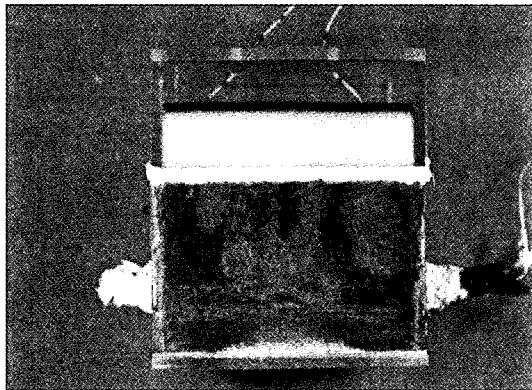
## 2. 실험

본 실험에 사용한 철근 시멘트 모르타르 시험체는 100 mm×70 mm×70 mm(가로, 세로, 높이)의 각주형으로, W/C를 0.5로 하였고, 10 mm의 철근을 피복두께로부터 10 mm가 되게 삽입하였으며, 각각의 철근사이의 거리가 10 mm가 되도록 3개를 매입하였다. 교류 임피던스측정용 상대전극으로서 흑연봉을 피복 두께로부터 10 mm가 되게 삽입하여 시험체를 제작하였다. 철근은 본래의 산화 피막에 의해 부식에 대한 저항성을 가지고 있으나 각 시편마다 조건이 다르므로 일정한 조건을 유지하기 위하여 sand blasting 처리하여 표면의 피막을 모두 제거하였으며, 이미 부식이 진행된 철근이 시멘트 모르타르내에서 ECE법을 실행하였을 경우를 서로 비교하기 위하여, 염분을 함유한 용액을 주기적으로 철근 표면에 분사시킴으로서, 인위적으로 부식화합물을 생성하여 삽입하였다. 시멘트는 국내에서 생산된 1종 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였으며, 이에 대한 화학 조성비는 Table 1과 같다. NaCl을 사용하여 염소이온이 시험체 중량에 대하여 0.013%, 1.6%, 3.0%로 하였으며, 배합수에 녹여 시험체를 제조하였다. 제조된 시험체는 1개월간의 양생기간을 거친 후, 시험체 윗면에 흑연판을 양극으로 설치하였으며, 시험체와의 전기

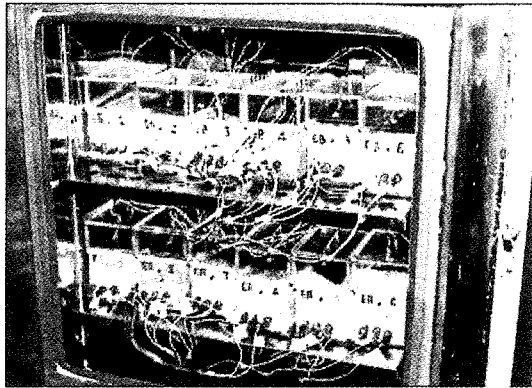
Table 1. Composition of the ordinary portland cement used (wt%)

Components	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MnO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ig.loss
	60.06	20.19	10.39	2.93	2.51	1.86	0.32	0.09	0.007	1.58
analysis method	WET	AAS&WET	ICP	AAS&WET	ICP	AAS	AAS	AAS	ICP	

적 접촉을 향상시키기 위해 1 M의 NaOH 수용액을 sponge에 적셔 지지전해질로 사용하였다. DC Power supply로부터 배입



(a)



(b)

Fig. 1. Test specimens and experimental apparatus in a corrosion acceleration test equipment. (a) Test specimen and (b) corrosion acceleration test equipment.

되어 있는 3개의 철근 중 양쪽 철근과 흑연판 사이에 일정전위를 인가하였으며, 이때 흐르는 전류값은 1.5 Ω 저항을 직렬로 연결하여 recorder로 연속적으로 기록하였다. 철근의 부식 속도를 가속화하기 위하여 70°C, 90%의 습도에서 3일간, 그리고 10°C, 30%의 습도에서 4일간 항온습조 내부의 환경이 일정 습도와 온도를 주기적으로 변화시켜 시험체에 가해지도록 하였다. 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. 실험에 사용한 공시체 및 실험장치의 개략도는 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었으며, 자연전위는 voltmeter로 측정하여 각각의 염분 농도에 대한 시험체간의 평균값을 취하였고, Zahner사의 IM6 impedance spectroscopy analyzer(Germany)를 이용하여 Nyquist plot을 얻었다. 이의 결과분석을 위해 Zahner사의 임피던스 software를 제안된 등가회로 모델에 적용하여 측정결과와 비교하여 각각의 파라미터를 구하였다. ECE법으로부터 실제 공시체내의 가용성 염의 변화를 확인하기 위하여, 시멘트 모르타르 경화 후 채취한 시료를 기준으로 ECE후의 철근으로부터의 농도 profile을 전위차 적정법에 의해 구하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 정전위법 하에서의 수학적 모델링

초기에 일정량의 염분이 시멘트 모르타르내에 혼입되어 있으며, 추출된 염소이온은 양극에서 염소기체로 100% 산화되어 대기 중으로 방출될 뿐만 아니라 공시체가 반무한 매체(semi-infinite medium)라고 가정하면, 시멘트 모르타르표면으로부터의 염소이온 농도는 식 (4)와 같은 Fick's 2nd law를 이용하여 계산할 수 있다.

$$\frac{\partial C_x}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 C_x}{\partial x^2} \quad (4)$$

초기조건  $C_x = C_o$  ( $t \leq 0$ , for all  $x$ )

경계조건  $C_x = 0$  ( $x = 0$ , for  $t > 0$ )

$C_x = C_o$  ( $x = \infty$ , for  $t > 0$ )

$C_o$ : 초기 염소이온 농도

$$\frac{C_x}{C_o} = \text{erf} \frac{x}{\sqrt{4D_m t}} \quad (5)$$

Fig. 3은 식 (5)를 이용하여, 시멘트 모르타르 cover로부터의 철근 방향으로 깊이방향에 따른 염소이온농도를 시간의 함수로 나타낸 것으로서, 시간 경과에 따라 염소이온이 점차적으로 감소되어 약 24시간 경과 후, cover로부터 1 cm 거리에서 초기 염소이온농도의 50%가 제거되고 있음을 보여주고 있다. 이때, 제거되는 염소이온은 가용성 염으로서 초기염소이온농도  $C_o$ 는 타설시 주입된 전 염분으로부터 경화 후 고정된 염분의 차, 즉 시멘트 모르타르 매트릭스내의 전체 가용성 염으로 볼 수 있다. 시뮬레이션에 사용된 전기이동에 의한 확산계수  $D_m$ 은 식 (3)으로부터 구하였으며, 염소이온의 순수 확산계수는 20°C에서  $3.1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 로 보고된바 있으므로,<sup>12)</sup> 이를 바탕으로  $D_m$ 을 계산하였으며, 양극과 음극사이에 10 V의 전위차를 가했을 때,  $1228 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 이었다.

#### 3.2. 전기화학적 염소추출에 따른 부식전위 변화

Fig. 4는 공시체내의 철근을 음극으로, 공시체 위쪽의 흑연판을 양극으로 사용하고, 두 전극사이에 정전압을 인가하였을 경우, 양단간에 흐르는 전류밀도의 평균값을 시간에 따라 기록한

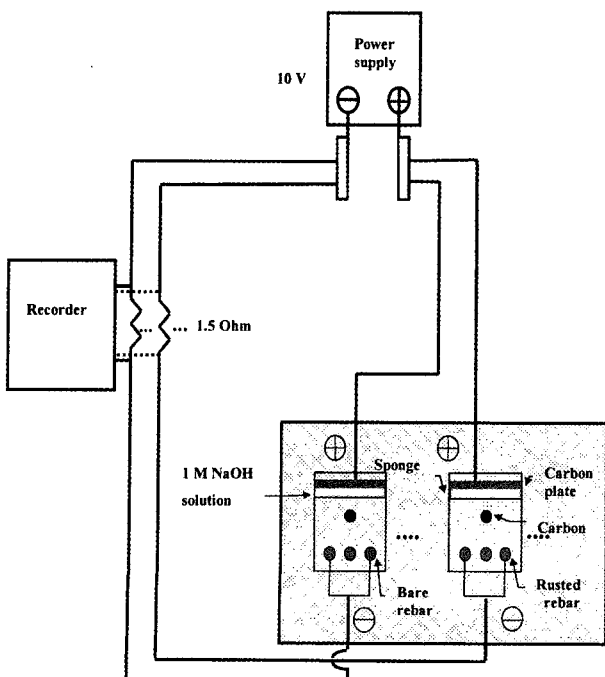


Fig. 2. Schematic diagrams of experimental apparatus.

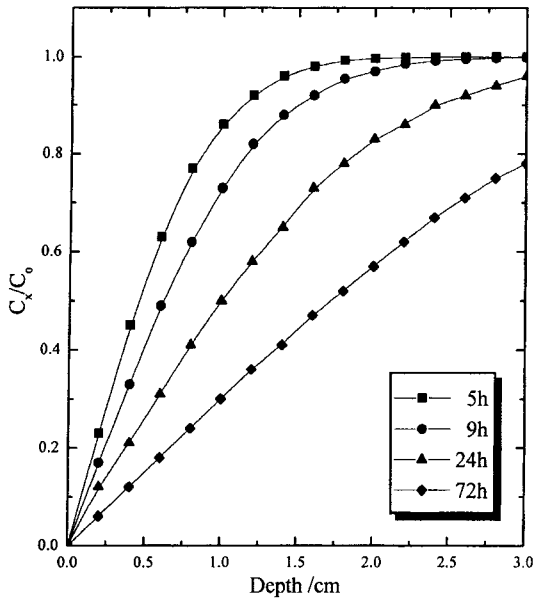


Fig. 3. Simulated concentration profile of chloride ion from mortar cover [10 V, 3% Cl<sup>-</sup>].

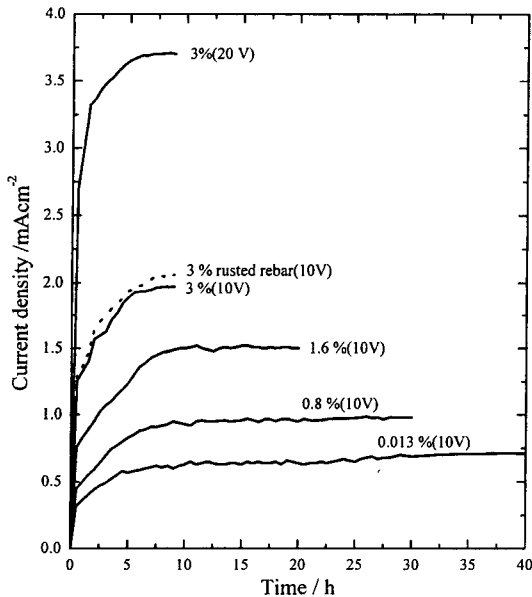


Fig. 4. The plot of current density as a function of time during electrochemical chloride extraction.

것으로서, 초기 염분농도가 증가할수록 전류 또한 증가함을 알 수 있으며, 전압을 증가시켰을 경우에도 이에 비례하여 전류가 증가하였다. 이는 시멘트 모르타 매트릭스내에서 이온의 움직임이 활발히 진행된다는 것을 의미하며, 이는 주로 free Cl<sup>-</sup>에 의존한다. 인위적으로 철근 표면에 부식생성물을 생성시킨 시료의 경우가 Sand blasting 처리한 것보다, 약간 높은 전류밀도를 나타내었으며, 초기부터 약 5시간이 경과 할 때까지 전류밀도는 서서히 증가하다, 그 후에는 일정한 값을 나타내었다. 이는 양극과 공시체 사이의 전기적 접촉성을 양호하게 하기 위한 지지 전해질이 공시체 내부로 침투하여 시멘트 모르타 매트릭스 자체의 이온전도성을 향상시켰기 때문이며, 비교적 높은 전류밀도를 나타낸 것은 공시체 내부의 염분의 함유량이 높아 시멘트 모르타 내부의 세공용액중에 움직일 수 있는 이온의 양이 풍부

하기 때문이다. 그러나, 3%에서는 약 9시간, 1.6%에서는 약 20시간 경과후, 일정전위를 제거하였을 경우, 철근의 전위가 -1.5 V vs. CSE(left, right), 1.15 V vs. CSE(middle)를 나타내어 전지의 특성을 나타내었으며, 약 3 mA의 전류가 10시간정도 흐르는 것으로 나타났다. 이는 양극에서 생성된 염소가 대기중으로 완전히 방출하지 못하고 다시 모르타 내부의 세공속으로 침입하여, Chlorine-Iron전지를 구성하기 때문으로, 이는 철근과 모르타 사이의 계면 및 매트릭스의 강도에도 큰 영향을 미치므로, 이에 대한 영향을 고려하지 않기 위해, 전지반응이 구성되기 전에 전기장을 제거하였다.

Fig. 5는 3%의 염소이온이 함유되어 있는 공시체를 부식반응의 진행여부를 판단할 수 있는 자연전위법을 이용하여, 기준전극과 철근과의 전위차를 나타낸 그림으로서, 전위를 인가하지 않은 철근의 경우(B) 약 -0.57 V vs. CSE 부근에서 계속하여 일정한 전위값을 나타내었으나, 10 V의 전위를 인가하였을 경우 bare rebar에서 직접적으로 음극으로 작용한 철근(EB-right)은 초기의 -0.56 V vs. CSE에서 9시간 경과 후 전기장을 제거하였을 때, -0.38 V vs. CSE로 양의 방향으로 급상승하였다. 또한, 음극으로 작용하지 않은 철근(EB-mid)의 경우에도 -0.54 V vs. CSE에서 -0.49 V vs. CSE로 전위값이 양의 방향으로 상승하였다. 이는 ASTM C876기준 -0.35 V vs. CSE 이하의 조건에서는 약 95% 이상의 부식가능성이 있다는 사실을 고려할 때, ECE 전 공시체 상태는 부식이 매우 활발히 진행되고 있음에 반해, ECE 법을 행하였을 경우 철근 주위의 염소이온이 양극쪽으로 이동하여 부식가능성이 현저하게 줄어들었다는 결과를 나타내고 있다. 철근을 직접 음극으로 사용하였을 경우에는 세공용액중의 알카리 금속이온들이 음극쪽으로 이동하고, 음극에서 생성된 OH<sup>-</sup>이온들과 결합하여 pH를 상승시킴으로서 일석이조의 효과를 나타냄이 확인되었다. 그러나, 음극에서의 기체발생과 반응 생성물이 구조물의 강도에 미치는 영향에 대한 고려가 필요하다. 인위적으로 철근표면에 부식생성물을 생성한 시편(ER-mid, ER-right)에서도 같은 경향을 나타내었다.

부식반응은 실험에 사용하기 전의 철근의 상태에 대해서도 많은 영향을 미치는데, 표면이 잘 연마된 철근을 사용하였을 경우, Ca(OH)<sub>2</sub>와 FeOOH, Fe(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>와 같은 철의 부동태 피

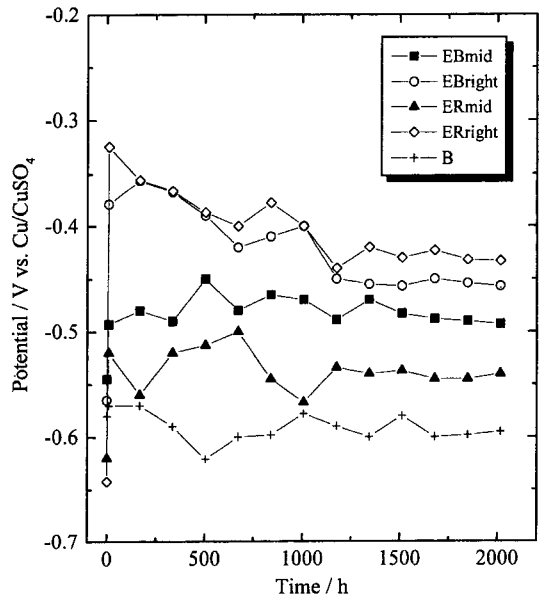


Fig. 5. The plot of corrosion potential as a function of time with and without ECE test.

막(passive film)이 표면에 균일하고 연속적으로 생성되어, 이러한 피막이 부식을 억제하는데 커다란 역할을 수행하는데 반해,<sup>13)</sup> 철근이 대기 중에 방치되어 0.01~0.5 mm 두께를 가진 다공성의 lepidocrocite, goethite, magnetite와 같은 부식 층을 생성하였을 경우, 초기에 시멘트 혼합물에 들어있던 수분이 부식생성물의 기공 속으로 흘러 들어가 그 속에 있던 공기를 밖으로 밀어내어 시멘트 페이스트 속에 기포를 형성하게 되며, 부식생성물과 반응하여  $4CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 13H_2O$ 가 생성된 후, 시간경과에 따라  $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 6H_2O$ 로 변화하게 되어 부식을 촉진시키게 된다.<sup>14)</sup> 그러나, Fig. 4~5의 결과로 볼 때 단 시간내에 부식의 여부를 판단하는 실험에서 초기의 철근표면상태가 부식에 어떤 영향을 미치는지를 고려하는 것은 매우 어려웠다.

ECE 직후 직접 음극으로 작용하지 않은 rebar의 경우는 시간 경과에 따라 일정한 전위값을 가졌으나, 직접 음극으로 작용한 철근은 초기에 비해 전위값이 점차적으로 음의 방향으로 상승하였으며, 이는 철근주위에 ECE가 진행되는 동안 강한 알카리화가 생성되어 부식반응이 억제되었으나, ECE 종료 후 시간경과에 따라 염소이온의 공격을 받아 전위차에 변화를 초래하게 된다.

3.3. 임피던스 모델설정 및 시뮬레이션에 의한 부식전류 계산

철근의 부식반응은 철근과 그 주위를 감싸고 있는 시멘트 혼합물 사이의 계면에 관한 현상으로, 이를 전기화학적 임피던스 모델의 관점에서 살펴보면, Fig. 6에서와 같이 철근표면에서의 전하이동에 의한 저항( $Z_2$ )과, 부식에 의해 발생된 부식생성물과 시멘트 페이스트 사이의 화학반응으로부터 야기되어, 시멘트 기공사이에 생성된 부식생성물로부터 나타나는 저항( $Z_1$ ), 그리고, 시멘트 모르타르 자체의 매트릭스 저항( $R_0$ )의 3단계로 나눌 수 있다.<sup>15)</sup> 이때,  $R_0$  값은 전해질 저항에 해당하며  $Z_1$ 은 전이영역(transition zone)으로서, 부식생성물의 불균일성을 나타내는 dispersion factor의 병렬구조로 나타난다. 이때, dispersion factor,  $Z_d$ 는 주파수에 의존하는 dispersion capacitance  $C_{d1}(\omega)$ 과 dispersion resistance  $R_{d1}(\omega)$ 의 조합으로 나타내며, 반원의 일그러짐이 심할수록 부식생성물이 매우 불균일하게 존재함을 의미하며 1보다 작은 값을 갖게 된다.  $Z_2$ 는 철근과 시멘트 모르타르 사이의 직접계면에 해당하는 저항으로 이것도 마찬가지로 금속표면에 생성된 피막의 불균일성 및 세공정도등을 나타내는 지표로  $C_{d2}(\omega)$ 와  $R_{d2}(\omega)$ 의 병렬조합으로 나타낼 수 있으며, 이렇게 제안된 모델은 Nyquist plot에서 1개, 혹은 2개의 반원을 나타내게 된다. 이때, 낮은 주파수 범위에서 나타나는 직선부분은 전이영역 안에서의 확산반응을 의미하게 된다.<sup>16)</sup>

이에 대한 등가회로(equivalent circuit)를 Fig. 7(a)에 나타내었으며, 이에 대한 전체 임피던스 관계식을 식 (6)에 나타내었다.

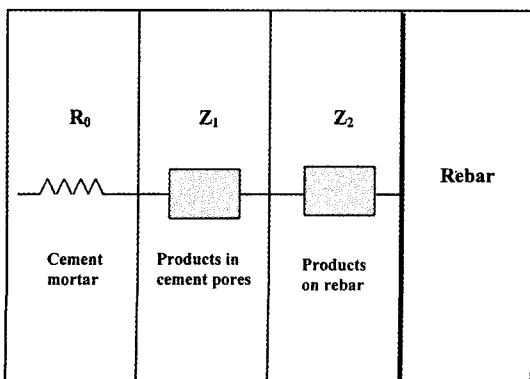


Fig. 6. Electrochemical model of rebar-cement mortar interface

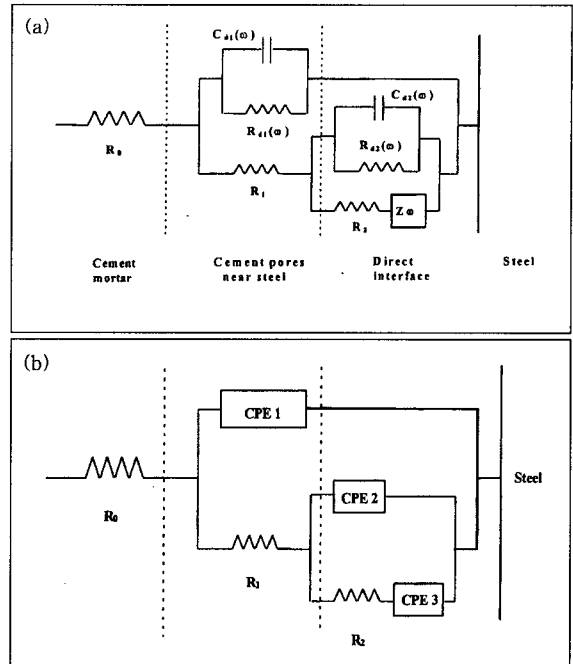


Fig. 7. Electrochemical equivalent circuit model between rebar and cement mortar interface.

$$Z_{total} \tag{6}$$

$$= R_0 + [R_{d1}^{-1} + j\omega C_{d1} + [R_2 + \{(R_2 + Z_w)^{-1} + R_{d2}^{-1} + j\omega C_{d2}\}^{-1}]^{-1}]^{-1}$$

이를 좀 더 간략히 도식화하기 위한 방법으로 dispersion factor를 포함하여 그 정도를 나타내는 CPE(constant phase element)를 도입하여, 전이영역과 직접계면에서의 dispersion 정도를 CPE1과 CPE2로, 확산에 대한 부분을 CPE3으로 대체하여 나타내었으며(Fig. 7(b)), 이에 대한 전체 임피던스 관계식을 식 (7)에 나타내었다. 일반적으로 철근에 부식반응이 진행되지 않을 때는 시멘트 기공속에 부식생성물이 존재하지 않기 때문에, 1개의 반원은 전하이동저항만이 존재하는 것으로 볼 수 있으며, 따라서  $Z_1$ 은 사라지게 된다.

그러나 부식반응이 진행함에 따라 부식생성물은 시멘트 기공속에 존재하게 되므로, 전이영역에서의 저항  $Z_1$ 을 포함할 수 있으며, 부식이 진행되는 부분과 진행하지 않는 부분이 함께 공존함으로써 2개의 반원이 구분되지 않고 하나의 형태로 존재할 수 있으므로, 이를 등가회로에서 병렬구조로 나타냈다.

$$Z_{total} = R_0 + [Z_{CPE1} + [R_1 + \{Z_{CPE2}^{-1} + (R_2 + Z_{CPE3})^{-1}\}^{-1}]^{-1}]^{-1} \tag{7}$$

실험에 의해 측정된 임피던스 값은 식 (7)에 의해 CNLS(Complex nonlinear least squares) fitting을 수행하게 되며, 이로부터 각각의 임피던스 파라미터를 구할 수 있다. 이때, 전하이동저항(Charge transfer resistance,  $R_2$ )를 식 (8)에 대입하여 부식전류를 구하였으며,<sup>17)</sup> 패러데이 법칙에 의해 철근의 무게감소량을 정량적으로 구하였다.

$$i_c = \frac{1}{2.3} \left( \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right) \frac{1}{R_2} \tag{8}$$

$$\left( \frac{1}{2.3} \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} = 0.022, \quad \beta_a = \beta_c = 0.1 \text{ V } \S \text{ dec.} \right)$$

이미 앞에서 언급한 바와 같이 콘크리트 구조물에 놓여 있는 철근의 부식여부는 철근에 대한 자연전위를 측정함으로써 가능하지만, 부식이 진행되고 있는 철근이 얼마만큼의 속도로 얇아지는가에 대한 판정을 하기는 매우 곤란하다. 이러한 관계는 자연전위와 부식속도를 나타내는 식의 비교에서도 쉽게 알 수 있다. 즉, 자연전위가 의미하는 열역학적 인자는 부식의 상태를 말해줄 뿐 속도론적인 관계를 추론하기가 매우 어렵다. 따라서 부식속도를 의미하는 부식전류 또는 저항을 알아냄으로써 콘크리트 구조물에 위치하는 철근의 부식에 대한 정량화가 가능해진다

Fig. 8은 3%의 초기염분 함유 공시체내의 Bare rebar에서 ECE 전후의 교류임피던스법을 행한 결과로서, 음극으로 사용한 철근과 사용하지 않은 철근 모두, Nyquist plot에서 반원의 크기가 초기에 비해 10배 이상 증가하였으며, 직접음극으로 사용한 철근의 반원이 더 크게 나타났다. 부식반응에서의 반원의 크기는 전하이동 저항(Charge transfer resistance)을 나타내며, 그

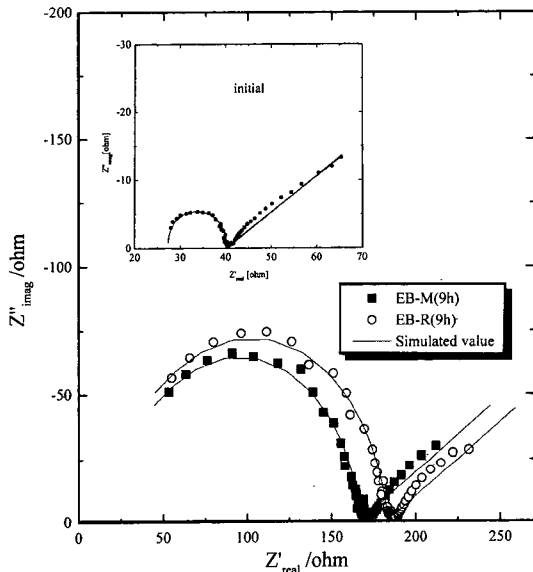


Fig. 8. Measured and calculated Nyquist plot of bare rebar before and after ECE test.

크기가 증가하였다는 것은 부식에 대한 저항이 증가하여 부식 용이 초기에 비해 억제되고 있음을 의미하므로, ECE 법이 매우 효과적으로 작용하였음을 나타내 주었다. Fig. 7(b)의 전기화학적 등가회로 모델에 의해 CNLS fitting을 한 결과 실험치와 잘 일치하였으며, 이로부터 임피던스 파라미터들을 구하여 Table 2에 나타내었다. Fig. 9는  $R_2$ 를 식 (8)에 대입하여 철근의 소실량을 정량적으로 예측할 수 있는 부식전류를 계산한 것으로서, 가운데 위치의 철근이 양쪽 위치의 철근에 비해 부식전류가 높게 나타나고 있음을 나타내고 있으며, ECE를 수행하지 않은 시편에 대해 부식전류가 현저하게 감소하였음을 나타내고 있다. 그러나, 초기에 부식생성물이 존재할 때 부식에 미치는 영향은 두 경우에 대해 부식전류가 크게 차이를 보이지 않아, 이를 구별하기 위해서는 장기간의 부식측정실험이 수행되어야 할 것으로 사료된다. 실제 ECE후의 공시체를 외부로부터 깊이방향으로 0.5 cm 간격으로 drilling하여 시료를 채취한 후, 전위차 적정에 의해 가용성 염분양을 측정하여 Fig. 10에 나타내었으며, 3%

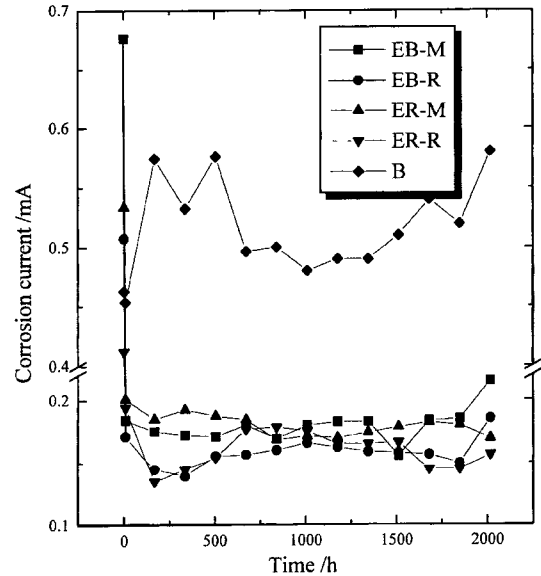


Fig. 9. Corrosion current of bare and rusted rebar with and without ECE test.

Table 2. Calculated resistance values of rebar corrosion with time (3% Cl- ion)

		Time (h)														
Resistance (ohm)		Ini.	9	168	336	504	672	840	1008	1176	1344	1512	1680	1848	2016	
Bare rebar (ECE)	M	R <sub>0</sub>	27.45	5.67	3.24	2.45	2.35	2.65	2.14	2.54	2.65	1.78	1.89	1.23	2.21	2.22
		R <sub>1</sub>	17.48	67.05	68.78	66.36	68.89	70.72	68.75	69.92	71.12	68.87	67.78	66.47	67.46	66.78
		R <sub>2</sub>	32.53	119.39	125.45	127.72	128.54	122.12	129.92	122.35	120.34	120.34	141.24	119.87	118.90	102.32
	R	R <sub>0</sub>	29.34	4.86	2.34	3.23	2.35	1.24	1.14	2.12	1.67	1.89	1.78	1.52	1.34	1.62
		R <sub>1</sub>	18.65	74.37	89.97	84.34	79.97	76.77	74.66	78.81	74.45	72.26	71.25	71.67	73.32	72.26
		R <sub>2</sub>	43.35	128.34	152.22	158.41	141.23	140.18	137.23	132.65	135.43	138.32	139.23	140.32	146.65	118.82
Rusted rebar (ECE)	M	R <sub>0</sub>	31.12	3.25	3.01	2.36	2.23	1.54	2.21	1.26	1.63	1.54	1.86	1.63	1.54	1.77
		R <sub>1</sub>	16.58	77.43	64.67	77.35	78.72	68.76	87.65	66.58	76.67	66.78	75.35	74.47	75.45	77.32
		R <sub>2</sub>	41.23	109.47	118.86	114.32	117.32	119.25	130.54	128.45	129.55	126.33	123.29	120.72	122.23	129.95
	R	R <sub>0</sub>	28.76	3.24	4.34	3.11	4.32	2.11	2.35	1.32	1.45	1.23	1.89	1.54	1.33	1.43
		R <sub>1</sub>	18.82	85.54	84.45	82.34	81.22	75.54	75.43	70.25	71.11	75.45	76.62	89.86	88.46	83.42
		R <sub>2</sub>	53.36	113.23	163.23	152.44	142.32	124.45	123.23	125.43	133.34	133.34	132.23	152.23	152.25	140.32
Bare rebar	R <sub>0</sub>	27.45		22.14	21.23	16.54	14.43	13.34	12.23	14.45	15.54	16.65	15.56	14.45	12.25	
	R <sub>1</sub>	17.48		19.42	21.21	20.32	23.32	25.32	22.22	24.32	24.56	30.21	23.32	22.22	11.33	
	R <sub>2</sub>	47.53		38.32	41.31	38.21	44.32	46.33	44.23	42.43	45.36	48	43.32	42.34	55.53	

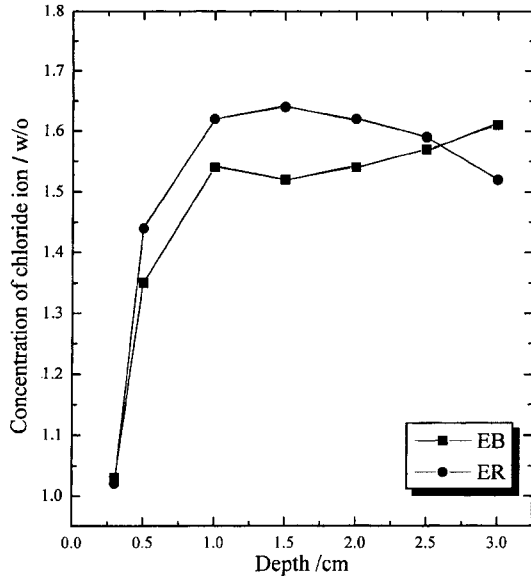


Fig. 10. Concentration profile of soluble chloride ion from cement mortar cover.

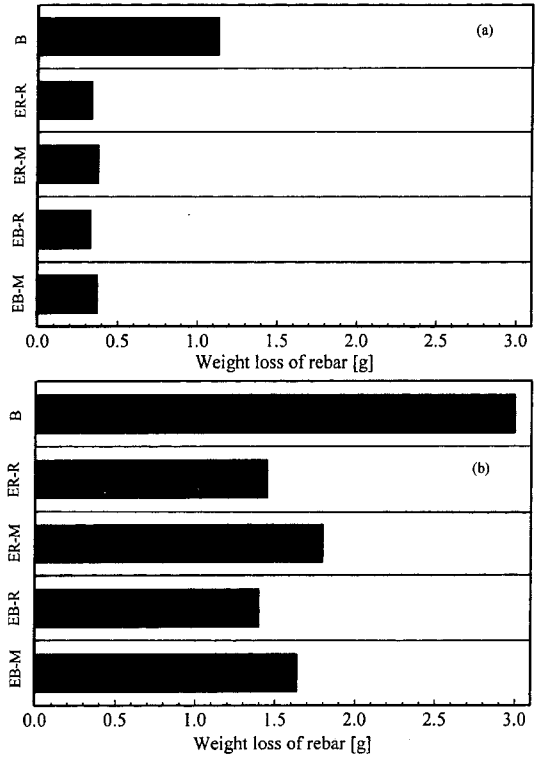


Fig. 12. Weight loss of rebar after 12 weeks in an accelerated test. (a) Calculated value and (b) real value.

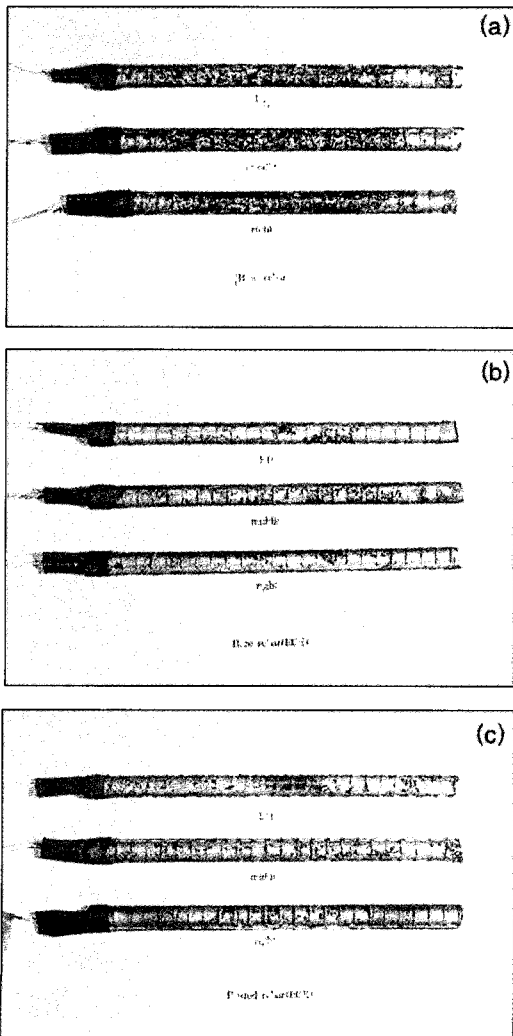


Fig. 11. Corroded surface of rebar after 12 weeks in an accelerated test. (a) Bare rebar, (b) bare rebar (ECE) and (c) rusted rebar (ECE).

의 염소이온이 함유되어 있을 경우의 공시체는 약 1개월간의 양생기간을 거친 후 약 1.7%의 염이 가용성으로 밝혀졌으므로, 이를 기준으로 볼 때, Fig. 3의 시뮬레이션 profile과 비슷한 형태를 얻을 수 있다.

### 3.4. 철근표면 관찰 및 정량화

ECE를 행한 것과 행하지 않은 공시체를 일정량의 습도와 온도가 주기적으로 유지되는 항온항습조내에서 부식가속화 시험을 실시하여, 약 12주 경과한 공시체내의 철근을 채취한 후 이의 표면 사진을 Fig. 11에 나타내었다. 채취한 철근은 표면의 부식생성물로 인하여 그 자체로서는 부식의 대소를 판단하기가 어려웠으므로 이를 sand blasting 처리하여 표면의 부식생성물을 제거하였다. Fig. 11(a)는 ECE를 수행하지 않은 철근의 표면사진으로서 부식이 활발히 진행되어 검게 보이는 영역이 부식에 의해 심하게 패어있는 것을 볼 수 있으나, ECE를 수행한 Fig. 11(b), (c)는 비교적 양호한 표면상태를 나타내고 있음을 알 수 있다. 12주 경과 후 교류임피던스법에 의해 예측된 철근의 소실량은 Fig. 12(a)에서와 같이 나타났으나, 실제 철근의 무게 감소는 Fig. 12(b)와 같이 Fig. 12(a)에 비해 큰 차이를 보였다. 이러한 차이는 공시체 양생기간(약 4주)을 교류임피던스법에서는 고려하지 않았을 뿐만 아니라, sand blasting 처리시 부식생성물 외의 철근도 손실되었을 확률이 크기 때문이다. 그러나, 위 그림에서도 마찬가지로 ECE법을 수행하였을 때 철근의 부식생성물의 양은 현저하게 줄어 들었으며, 직접음극으로 사용한 철근이 가운데 철근에 비해 부식이 감소하는 것을 확인 할 수 있다.

## 4. 결 론

전기화학적 염소추출법(ECE)에 의한 시멘트 모르타르내의 철근

방식기술을 연구하여 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

- 1) 전기화학적 염소추출법(ECE)에 의해 초기에 혼입된 염분 중 가용성 염의 추출이 가능 하였다.
- 2) 초기에 혼입된 염중 약 43%의 염소이온이 Friedel염 형태로 모르타 내에 고정되었다.
- 3) Fick's 2nd law를 이용하여 시간 및 거리에 따른 농도 profile의 예측이 가능하였으며, 이는 실제값에 근접하였다.
- 4) 일정 전위 인가시 공시체내의 초기염분 함유량 증가에 따라 전류값이 증가하였다.
- 5) 일정시간 이상의 전위를 인가하였을 때, 공시체내의 철근과 임피던스측정용 대극인 흑연사이에 염소-철 전지가 형성되므로, 이에 대한 고려가 필요하다.
- 6) ECE법 수행 후 부식전위는 양의 방향으로 상승하였으며, 임피던스 측정결과 반원의 크기가 10배 이상 증가하므로 부식이 억제됨을 알 수 있으며, 제안된 등가회로 모델에 잘 일치하였다.
- 7) 부식 가속화 장치에서 12주 경과 후, 공시체 내의 철근 표면사진은 ECE법이 부식을 억제시키는데 매우 큰 효과가 있음을 보여주고 있다.

### 참고문헌

1. 이수용, 강병희, *대한건축학회 논문집*, **83**, 269 (1995).
2. A. M. Zayed and A. A. Sagues, *Corros. Sci.*, **40**, 1025 (1990).
3. M. J. Collie, "Corrosion inhibitors", Noyes Data Corp., New Jersey (1983).
4. J. Bennett, *ANTI-CORROSION*, 12 (1986).
5. D.R.Lankard et. al. Batelle Columbus lab. U.S. Dpt. of Transportation, FHWA-National Technical Information Service, Washington DC, FHWA-RD-76-60, PB-255309 (1975).
6. A. A. Hachemi, M. Murat, J. C. Cubaud, *Revue des Matriaux de Construction* n° 700 149 (1975).
7. O. E. Gjörv and Ø. Vennesland, *Cement and Concrete Res.*, **9**, 229 (1979).
8. N. M. Ihekweba, B. B. Hope, and C. M. Hansson, *Cement and Concrete Res.*, **26**, 1095 (1996).
9. C. Arya and Q. Sa'id-Shawqi, *Cement and Concrete Res.*, **26**, 851 (1996).
10. C. Andrade, J. M. Diez, A. Alamn, and C. Alonso, *Cement and Concrete Res.*, **25**, 727 (1995).
11. S. C. Nam, C. H. Paik, W. I. Cho, B. W. Cho, K. S. Yun, and H. S. Chun, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **9**, 811 (1998).
12. R. J. Detwiller, K. O. Kjellsen, O. Gjorv, *ACI Materials Journal*, *Jan-Feb*, 19 (1991).
13. F. Wenger and Metaux, *Corrosion et Industrie*, n° 742(1987).
14. J. L. Gallias, G. Arliguie and J. Grandet, 2nd CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete, Montreal Canada, Supplementary Papers, 111 (1992).
15. L. Hachani, C. Fiaud, E. Triki and A. Raharinaivo, *Brit. Corr. J.*, **29**, 122 (1994).
16. L. Hachani, J. Carpio, C. Fiaud and A. Raharinaivo, *Cement and Concrete Res.*, **22**, 56 (1992).
17. D. A. Jones, "Corrosion", pp.147-148, Macmillan, New Jersey (1992).