

EIS를 이용한 아크 금속용사 표면처리기술이 적용된 강재의 콘크리트 내 부식 거동에 관한 실험적 연구

윤창복¹, 박장현², 이한승^{3*}

An Experimental Study on Corrosion Behavior in Steel of Concrete Applied with Arc Metal Spray Method Surface Treatment Technology Using EIS

Chang-Bok Yoon¹, Jang hyun Park², Han-Seung Lee^{3*}

Abstract: As an experimental study on the corrosion behavior of steel materials to which ATMS method using EIS was applied in concrete, immersion of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturated aqueous solution and NaCl aqueous solution simulating the environment inside concrete. The corrosion behavior was tested. The equivalent circuit was derived through the analysis of the Nyquist plot, and the interfacial resistance and the polarization resistance of the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aqueous solution were compared, and Al ATMS was the best interfacial resistance and Zn ATMS was the best polarization resistance. After burying ATMS steel material of cement mortar, the initial immersion impedance measurement value was the highest in the Zn ATMS test body in the impedance measurement by the immersion time by immersing it in the NaCl aqueous solution. Al ATMS test piece has the highest impedance and is highly reliable. This is because Al, which has a high ionization tendency, is continuously oxidized in a strong alkaline environment to form a film and protect the steel from permeation of chlorine ions.

Keywords: Electrochemical impedance spectroscopy, Arc Metal Spray Method, Corrosion behavior, Equivalent circuit, Polarization resistance

1. 서 론

강재는 철근, 콘크리트와 더불어 다양한 구조물에 사용되고 있는 건축재료 중의 하나이다. 하지만 강재는 시간이 지남에 따라 부식하는 단점을 가지고 있으며, 이러한 강재의 부식은 구조물에서 팽창에 의한 균열을 야기하여 장기적으로 구조물의 내구성을 저하시키며 파괴를 일으킬 수 있는 문제가 있다. 강재가 콘크리트에 매입되는 경우, 콘크리트의 강알칼리성($\text{pH } 12.5 \uparrow$)에 의하여 강재 표면에 부동태 피막을 형성시켜 뛰어난 부식 저항 조건을 형성 하는데, 이는 콘크리트의 낮은 투과성이 부식을 발생시키는 열화인자들의 투과를 최소화 시키고 전기화학적 부식 전류의 흐름을 막아 콘크리트의 전기저항을 증가시키기 때문이다.(Kang, 1986)

하지만 콘크리트에 염화나트륨(NaCl), 염화마그네슘(MgCl_2)

과 같은 염화물이 침투하는 경우, 염소이온량의 증가와 더불어 강재의 표면을 둘러싸고 있는 부동태 피막이 부분적으로 파괴되어 표면의 전위가 불 균일 하게 된다. 이에 전기화학적 반응에 의한 전류 흐름이 발생하고 부식하게 되며(Bloomfield, 1997) 부식이 진행되면 부식생성물에 의해 표면이 팽창한다. 이러한 이유로 콘크리트 내부의 균열을 발생시키고 강구조물에서는 강재의 강도를 저하시키는 요인이 된다. 이러한 강재의 부식현상을 방지하기 위한 방식기법으로는 중방식도장, 아연도금, 금속용사 등의 표면처리방법들이 주로 사용되고 있다. 특히 도금이나 금속용사를 이용한 표면처리 방법은 아연, 알루미늄 등의 금속보다 반응성이 높은 금속을 강재의 표면에 도포함으로써, 희생양극 반응을 이용하여 강재를 보호하고, 금속의 부식속도를 늦출 수 있는 우수한 방식 기법이다. 하지만 이러한 방식기법은 사용처가 강구조물 혹은 교량 등 외부에 노출되는 금속재에만 제한적으로 사용되고 있으며, 콘크리트에 매입되는 경우에 대한 연구가 부족한 실정이다.

따라서 금속용사 표면처리가 적용된 강재의 콘크리트 내부에서의 사용성을 검토하기 위하여 강재의 시간에 따른 부식 거동을 관찰하고자 하였으며, 본 실험에서는 전기화학적 임피던스 분광법(Electrochemical Impedance Spectroscopy, 이하 EIS)을 이용하여 강재의 부식을 측정하였다.

¹정희원, 한양대학교 대학원 건축시스템공학과 박사과정

²정희원, 한경대학교 한국미래융합기술연구원 선임연구원, 공학박사

³정희원, 한양대학교 ERICA 건축학부 교수, 공학박사, 교신저자

*Corresponding author: ercleehs@hanyang.ac.kr

School of Architecture and Architectural Engineering, Hanyang University, Ansan, 15588, Korea

•본 논문에 대한 토의를 2020년 7월 31일까지 학회로 보내주시면 2020년 8월 호에 토론결과를 게재하겠습니다.

본 연구에서는 강재의 표면에 Al, Zn, ZnAl의 금속에 금속 용사 방식기법으로 표면처리를 실시하여 시간에 따른 부식거동을 전기화학적 임피던스 분광법으로 관찰하고, 등가회로와 분극저항을 비교평가 하였으며, 강재의 금속용사 종류에 따른 콘크리트 내부에서의 전기화학적 부식거동에 대한 기초자료를 제시하고, 콘크리트 내에서의 적용 가능성을 평가하고자 한다.

2. 이론적 배경

2.1 강재의 부식방지를 위한 표면처리 방법

현재, 강구조물의 부식을 방지하기 위하여 널리 사용되고 있는 방식공법에는 징크릿치 (Zinc-Rich) 도료를 프라이머 (Primer)로 하고 에폭시수지 도료 + 불소수지 도료 등을 조합한 중방식 도장공법(Heavy duty coating)과 용융아연도금공법 (Zinc galvanizing)이 있으며, 이러한 방식공법들의 간략한 개요를 Table 1에 나타내었다.

Table 1 Corrosion prevention technique of steel

Name	Heavy Duty Coating	Zinc Galvanizing	Zn/Al Metal Spray
Corrosion	-Rust occur -Surface expansion -Film destruction -Corrosion promotion	The base metal does not corrode by the sacrificial anode action of Zn	The base metal does not corrode by the sacrificial anode action of Zn/Al
Corrosion prevention principle	Oxygen, moisture blocking by coating film	Sacrificial anode method	Sacrificial anode method

2.1.1 중방식도장

중방식도장(Heavy duty coating)공법은 심한 부식 환경에 견딜 수 있는 도장시스템을 말하며 기존의 도장계보다 두꺼운 도막을 얻을 수 있는 도장시스템이다.(Yoon et al., 2014) 그러나 중방식 도장공법은 산소나 수분을 두꺼운 코팅막에 의하여 차단하는 원리로 코팅 도막의 부착력 확보문제, 도막 손상에 의한 강재 부식발생, 재도장 주기가 10년~15년으로서 매우 짧고 유지관리 비용이 상당히 많이 드는 문제점을 가지고 있다(Kitamura, 1997).

2.1.2 도금

도금법은 크게 표면처리의 제조방법에 따라 전기아연 도금과 용융아연도금으로 나뉜다. Zn 도금의 일종인 전기 Zn 도금 강재(Electrolytic Galvanized Iron)는 전해법에 의해 냉연강재 또는 열연강재의 표면에 Zn 피복을 입혀 내식성을 향상시킨 제품으로 일반적으로 용융 Zn 도금강판보다 도금 부착량을 절약할 수 있고 평활하게 도금할 수 있기 때문에 도장 마무리성, 도장 후 내식성이 뛰어난 장점을 가지고 있다. 그러나 순수한 아연 도금 자체로는 변색이 일어나기 쉽고 또한 내식성이 떨어지기 때문에 대부분 도금 후처리 공정을 거치게 된다. 대표적인 후처리 방법으로는 크로메이트 코팅공정, 인산염 처리공정, 도장 공정 등이 있으며, 이 중에서도 크로메이트 코팅 공정은 Zn 도금의 내식성 향상을 목적으로 사용하는 가장 대표적인 방법으로 6가 크롬이 주소재로 사용된다(Lee, 2001).

2.1.3 금속용사(Metal Spray Method)

금속용사란 용사재료(금속, 세라믹, 플라스틱 등)를 고온의 연소 또는 전기에너지로 가열하여 용융된 재료가 분출되어 바탕재료에 충돌하면서 피막 층을 형성하는 표면처리법이다. (Lee, 2001) 금속용사 방식기법은 처음에 주로 장식이나 내식성을 개선하기 위해 사용되었다. 용사 시스템은 기술 및 재료의 발달로 경금속 피막이 사용되면서 아크용사, 플라즈마용사와 같은 새로운 기술이 개발되어 왔고 현재 마감공법의 하나로 자리하게 되었다. (Lee and Lee, 2005)비교적 저온에서 모재의 형상을 유지할 수 있으며, 모재의 크기나 형상에 대한 제한이 거의 없고, 코팅 형성속도가 빠르며, 공정 제약성이 적은 동시에 공정 기술에 따라 미세조직 제어가 넓은 범위에 걸쳐 이뤄질 수 있는 많은 장점이 있다(Ryu et al., 2014).

2.2 강재의 부식과 EIS 임피던스의 관계

EIS는 강재의 부식거동 측정이 가능한 실험방법으로. 강재에 영향을 주지 않고 정량적이고 정밀한 부식측정방법이며, 금속계면에서의 부식반응을 등가회로로 나타낼 수 있는 장점을 가지고 있는 측정방법으로써 EIS를 이용한 금속의 부식에 대한 연구가 국내외로 활발하게 진행되고 있다. (Walter, 1991) 전기화학적 임피던스 분광법은 선형 분극저항법의 직류(DC)분극 대신 10kHz~10mHz범위의 교류(AC)전압을 인가하여 다양한 주파수(Frequency)영역에서 전극의 응답특성을 알아보는 방법이다. 보통 작업 전극(Working electrode)과 상대 전극(Counter electrode), 그리고 기준 전극(Reference electrode)의 3전극시스템을 가지며, 교류주파수를 변화시키며 전극에 인가하게 되면 전극 및 전극 계면에서의 변화가 일어나게 되고, 이 변화는 임피던스 및 상변화 등으로 나타난다.

이로부터 강재의 부식에 관계되는 확산 및 전극반응속도

등의 유용한 정보가 구해지는데, 고주파수 영역에서는 전극의 반응속도를, 저주파수 영역에서는 물질 확산 및 이동에 관한 정보를 얻을 수 있다(Walter, 1986). 임피던스는 Fig. 1과 같이 저항(resistance)을 나타내는 실수부분(Z')과 전하량(Capacitive) 혹은 인덕티브(Inductive)를 나타내는 허수부분(Z'')으로 표현되고, 전극의 응답특성에 따라 다양하게 구성이 가능하며 이를 이용하여 등가회로(Equivalent circuit)로 나타낼 수 있다. 따라서 EIS를 이용하는 경우 콘크리트의 높은 비저항으로 인한 측정의 어려움을 극복하고, 등가회로를 통한 부식반응 메커니즘을 이해할 수 있다(Walter, G. W., 1986).

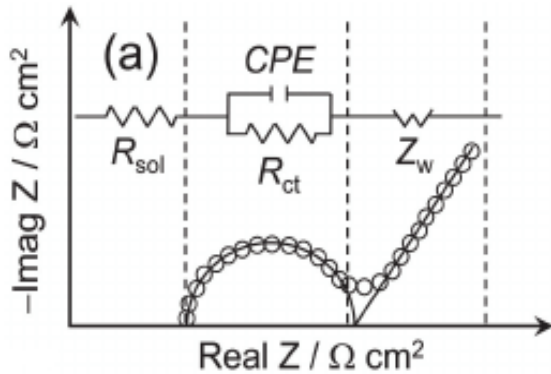


Fig. 1 Electrochemical equivalent circuit and Nyquist plot

3. 실험개요 및 방법

3.1 실험개요

Table 2는 본 연구의 실험개요를 나타낸 것이다.

Table 2 Outline of Experiments

Series1	Experiment environment	Ca(OH) ₂ saturated solution
	Experiment apparatus	Potential-stat
	Measurement	Impedance, Polarization resistance
Series2	Experiment environment	NaCl 3.5wt% solution
	Experiment apparatus	Potential-stat
	Measurement	Impedance, Polarization resistance

첫 번째 실험(Series 1)은 콘크리트 환경을 모사한 Ca(OH)₂ 포화 수용액에서의 금속의 표면처리 방법에 따른 임피던스의 변화를 침지일 별로 관찰하였으며, Nyquist plot의 분석을 통하여 표면처리 방법에 따른 등가회로의 차이를 확인하고

Bode Modulus plot의 분석을 통하여 강재의 피막저항과 분극저항의 변화를 비교평가 하였다. 두 번째 실험(Series 2)에서는 실제 시멘트 모르타르에 표면 처리된 금속을 매립한 후, 3.5wt% NaCl 수용액에 침지하여 2주 동안 강재의 표면처리 방법에 따른 임피던스를 비교평가 하였으며, Bode Modulus plot의 분석을 통하여 표면처리 방법에 따른 강재의 표면저항과 분극저항의 변화를 시험체 별로 비교평가 하였다.

3.2 시험체

모든 시험체는 SS275 강재를 재단하고 표면에 생성된 약간의 부식생성물과 피막을 제거하기 위하여 구연산에 침지한 후 Sand paper를 이용하여 표면을 연마하였으며, 아세톤으로 깨끗이 세척해주었다.

금속용사 시험체의 경우 금속용사의 부착성능을 향상시키기 위하여 sand blast를 이용하여 표면을 거칠게 처리 한 후 고주파 아크 금속용사(Arc Thermal Metal Spray, 이하ATMS)를 이용하여 금속분말을 강재의 표면에 분사하여 부착시켜주었다. Series 1에서는 제작된 금속 시험체를 그대로 사용하였으며, Series 2에서 사용된 시험체는 60mm×60mm× 22mm 크기의 몰드에 시멘트 모르타르를 타설 한 뒤, 실제 철근 콘크리트의 환경을 나타내기 위하여 강재를 시멘트 모르타르의 가운데에 매립하고 바닥으로부터는 10mm를 띄워서 고정하여 제작하였다. 제작된 시험체의 모습을 Fig. 2 에 나타내었다.

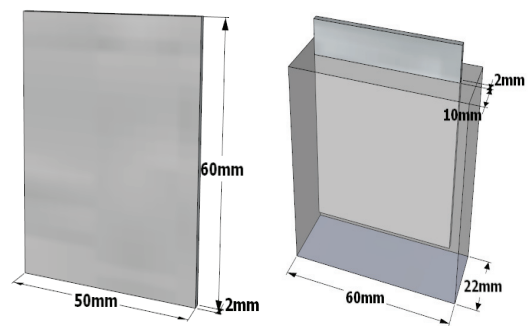


Fig. 2 Schematic diagram of specimen

3.3 사용재료

일반적으로 철근 콘크리트 구조에 사용되는 KS D 3504(철근콘크리트용봉강)에 규정 된 SD400 철근과 유사한 성질을 가지고 있는 KS D 3503(일반구조용압연강재)에 규정 된 SS 275 강재를 사용하였다. 시멘트는 KS L 5201에 규정된 국내산 1종 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였으며, 화학적 조성비는 Table 3과 같다. 잔골재는 국내산 세척사를 사용하였다.

Table 3 Chemical composition of Cement

Chemical composition(%)						LOI
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	
19.29	5.16	2.87	61.68	4.17	2.53	2.49

3.3.1 Ca(OH)₂ 포화수용액 실험 (Series 1)

Series 1에서는 콘크리트 환경을 모사한 Ca(OH)₂ 포화수용액 상에서의 금속의 표면처리 방법에 따른 부식거동을 관찰하기 위하여 1주일 동안 Ca(OH)₂ 포화수용액에 침지하였고, 24시간 간격으로 임피던스를 측정하였다. Table 4와 Fig. 3에 실험의 수준과 실험의 개요도를 나타내었다.

Table 4 Experimental level of Ca(OH)₂ Solution (Series 1)

Name	Surface treatment method	Remark
Bare	None	-
Al	Al ATMS*	-
Zn	Zn ATMS	-
ZnAl	ZnAl ATMS	Al 25% Zn 75%

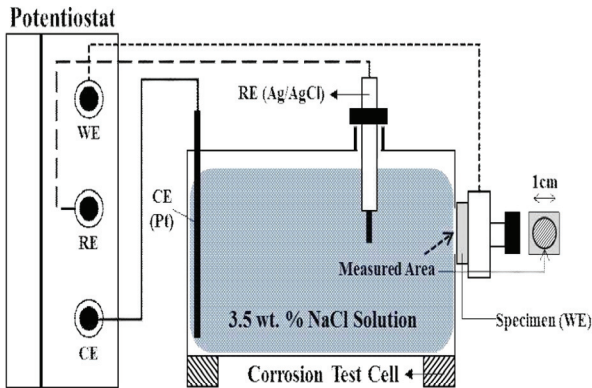


Fig. 3 Schematic diagram of Series 1 Experiment

3.3.2 Cement Mortar 매립실험 (Series 2)

Series 2에서는 실제 시멘트 모르타르 환경에서 강재의 표면처리 방법에 따른 염해에 의한 부식거동을 비교평가 하였고, 시험체를 2주일간 NaCl 3.5wt% 수용액에 침지한 상태에서 24시간마다 임피던스를 측정하였다. Table 5와 Figure 4는 실험의 수준과 개요도를 나타낸 것이다.

시멘트 모르타르는 W/C 50%, 시멘트와 잔골재의 비율을 1:3으로 제작하였으며, 모르타르 타설 24시간 후 몰드에서 탈형하여 7일동안 온도 20% 상대습도 60%에서 기건양생을 해주었다. 시멘트 모르타르의 배합비를 Table 6에 나타내었다.

Table 5 Experimental level of Cement Mortar (Series 2)

Name	Surface treatment method	Remark
Bare	None	-
Al	Al ATMS	-
Zn	Zn ATMS	-
ZnAl	ZnAl ATMS	Al 25% Zn 75%

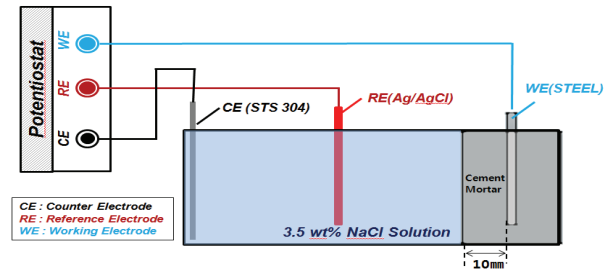


Fig. 4 Schematic diagram of Series 2 Experiment

Table 6 Mix Proportion of Cement Mortar

W/C	Unit Weight (kg/m ³)		
	W	C	S
50%	316	632	1896

3.4 EIS 실험방법

본 실험에서 사용된 EIS 실험기구는 Metrohm Autolab사의 Potentio-stat (PGSTAT 302N)을 이용하였으며 표면처리 된 금속시편을 작업 전극(WE), Ag/AgCl을 기준 전극(RE)로 사용하였고, 상대 전극(CE)는 각각 Platinum(Series 1), STS 304(Series 2)를 사용하여 3전극시스템을 구성 후 실험을 진행하였다. 실험의 조건으로는 25°C의 환경에서 수용액에 침지한 상태로 EIS 실험을 실시하였으며, 실험에 대한 개요를 Table 7에 간략하게 나타내었다.

Table 7 Experimental overview of EIS experiment

Frequency range	10 ⁻¹ ~ 10 ⁵ Hz
WE	SS 400 Plate
RE	Ag/AgCl
CE	Platinum, STS 304

EIS 실험은 우선 전극이 평형전위(Open Circuit)에서 안정이 되도록 수용액에 침지 후 24시간을 기다린 후에 Potentio-stat을 이용하여 10⁻¹Hz~10⁵Hz의 범위로 AC 전압을 인가하였다. 그리고 실험결과로 측정된 임피던스의 분석을 위하여 Metrohm Autolab사의 Nova software 1.10을 사용하였으며, 임피던스의

Nyquist plot을 통해 등가회로(Equivalent Circuit)을 도출하였다. 마지막으로 Bode Modulus plot을 이용하여 임피던스를 전해질 저항과 계면에서의 저항, 분극저항으로 구분하여 계산하였다.

4. 실험결과 및 분석

4.1 Ca(OH)₂ 포화수용액 침지실험 <Series 1>

4.1.1 시간에 따른 Nyquist plot과 Equivalent Circuit의 변화

Fig. 5,6,7,8 은 Ca(OH)₂ 수용액 침지 후 1일부터 7일까지의 시험체별 Nyquist plot의 변화와 등가회로를 나타낸 것이다. 측정된 Nyquist plot을 이용하여 금속의 표면처리 방법에 따른 등가회로를 가정하고 가정된 측정결과와 실험의 측정결과를 Nova software를 이용하여 Complex Nonlinear Least Squares(CNLS) fitting을 실시하였으며, 제안된 등가회로의 측정결과와 실험의 측정결과가 일치하는 등가회로를 도출하였다. 표면처리를 하지 않은 Bare 시험체의 경우 초기부터 임피던스의 값이 높고, 침지 시간이 증가하면서 임피던스가 서서히 증가하였다. 이는 Fe 금속 Al혹은 Zn에 비해 산화속도가 기본적으로 느리기 때문이며, Fe가 고알칼리 수용액을 만나며 부동태피막을 형성하여 임피던스 역시 같이 증가하는 것으로 사료된다. Al ATMS 표면처리 시험체의 경우 침지 1일 차에는 매우 낮은 임피던스를 보였는데 이는 알루미늄이 Ca(OH)₂와 반응하면서 표면에 부동태 피막에 가까운 산화피막을 빠르게 형성하였으며, 지속적으로 임피던스가 증가하는 것으로 사료된다.

Zn ATMS 시험체는 초기에는 낮은 임피던스를 보였지만 3일차부터 급속도로 임피던스가 증가하였으며, 등가회로의 구

조가 병렬구조로 바뀌고 W(Warburg Impedance)가 나타났다. 즉 Zn이 Ca(OH)₂ 수용액과 계속적으로 반응하면서 Zn이

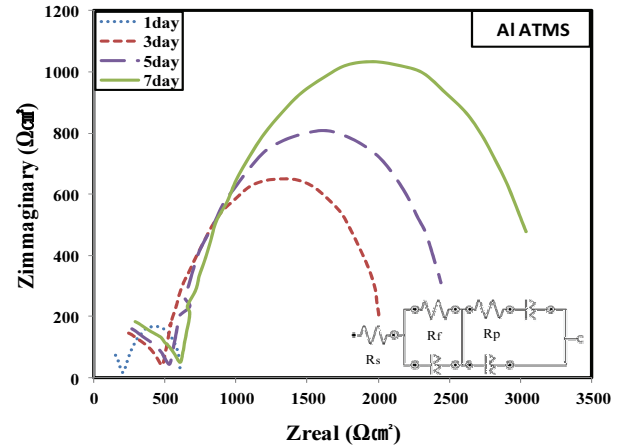


Fig. 6 Nyquist plot of Al ATMS in Ca(OH)₂ solution(1~7day)

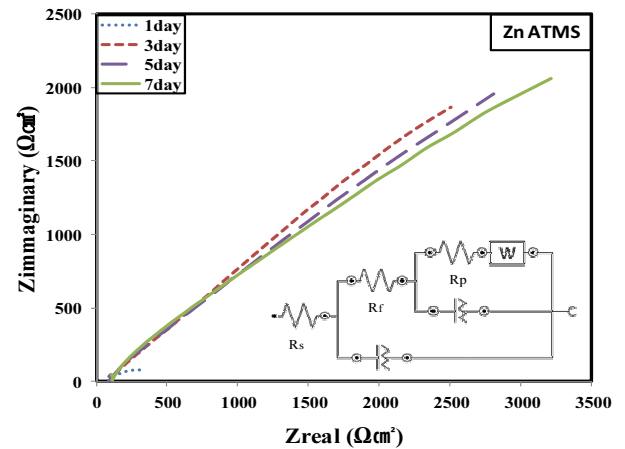


Fig. 7 Nyquist plot of Zn ATMS in Ca(OH)₂ solution(1~7day)

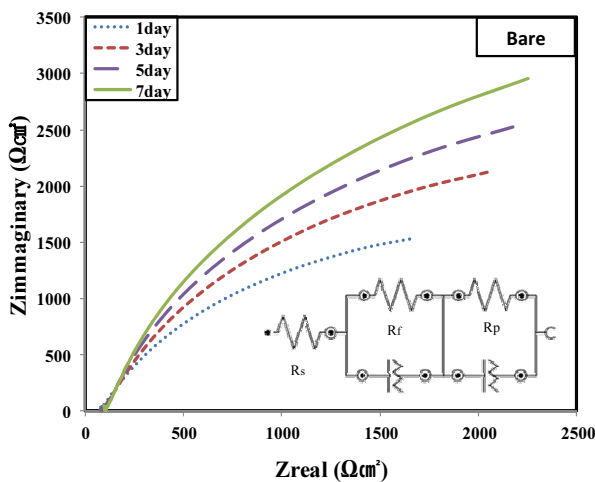


Fig. 5 Nyquist plot of Bare in Ca(OH)₂ solution(1~7day)

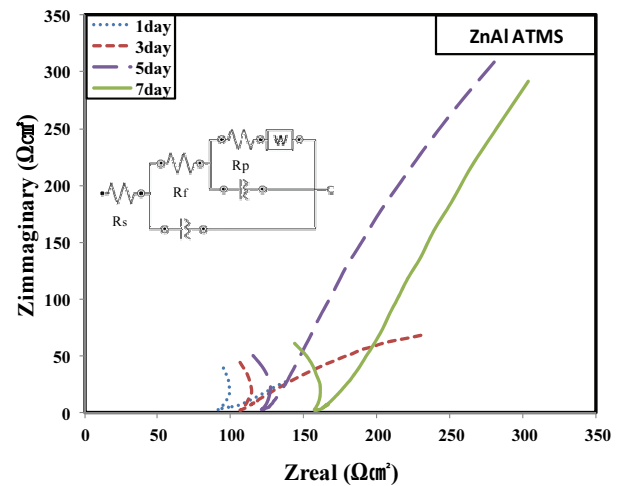


Fig. 8 Nyquist plot of ZnAl ATMS in Ca(OH)₂ solution(1~7day)

소모되고 이러한 반응에 의해 Zn이 소모되면서 강재를 보호하는 것으로 사료된다. 또한 Zn을 모두 소모하는 순간 임피던스는 급격히 감소할 것으로 예상된다. ZnAl ATMS 시험체는 수용액 침지 초기부터 1주일 뒤까지 지속적으로 다른 시험체에 비해 비교적 낮은 임피던스를 나타냈으며, 침지 5일차부터 소규모로 증가하는 것을 확인하였다.

이는 ZnAl ATMS 피막이 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액과 반응하지만, 다른 금속용사 시험체와는 달리 Zn과 Al의 전위차에 의해 Galvanic corrosion이 일어나면서, 부식에 대한 저항이 크게 나타나지 못하는 것으로 판단된다. 또한, Zn ATMS 시험체와 같은 병렬구조의 등가회로와 Warburg Impedance가 나타났는데, 이는 Zn의 빠른 반응성이 Al에 의해 생성된 피막으로 제어는 받지만, Zn의 반응속도와 그 양이 더 많아 짧은 구간의 W가 나타나는 것으로 사료된다.

4.1.2 표면처리방법에 따른 분극저항의 변화

Fig. 9와 10은 침지시간에 따른 시험체들의 Bode Modulus plot을 나타낸 것이다.

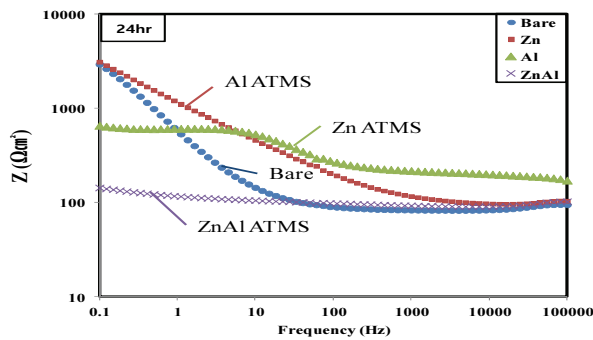


Fig. 9 Bode Modulus plot of specimen (24hr)

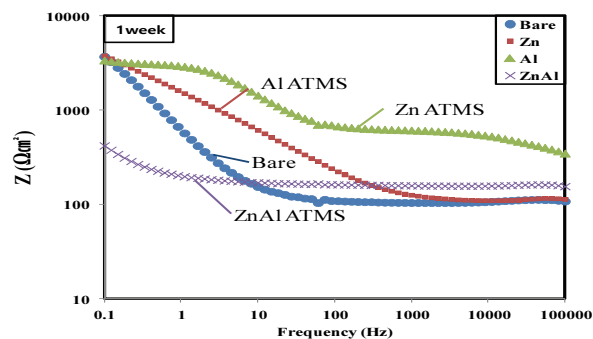


Fig. 10 Bode Modulus plot of specimen (1week)

Bode Modulus plot은 인가된 주파수에 따라 측정된 임피던스를 나타낸 것으로, Nyquist plot 상에서 분극저항의 값은 찌그러진 반원(Half circle)의 지름 값으로 측정할 수 있으나, 저주파

수 영역에서의 산란 등을 고려하면 Bode Modulus plot상에서 저주파수 영역과 고주파수 영역에서 외삽하여 얻는 측정 임피던스의 차를 구하는 것이 더 일반적인 방법이다(Walter, G. W., 1991).

따라서 Bode Modulus plot에서 저주파수 구간에서의 임피던스 측정값과 고주파수 구간에서의 임피던스 측정값을 이용하여 피막에서의 저항(R_f)과 분극저항(R_p)을 계산하였으며, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 포화수용액 침지일 별 표면처리방법에 따른 저항의 변화를 Table 8에 나타내었다.

Table 8 Variation of Polarization resistance (Series 1)

Name	R (Ωcm^2)	$\text{Ca}(\text{OH})_2$			
		Immersion in aqueous solution			
		1	3	5	7
Bare	R_f	86	95	97	108
	R_p	2187	2855	3239	3603
Zn	R_f	98	104	108	114
	R_p	231	3018	3314	3699
Al	R_f	160	588	651	693
	R_p	418	1584	2003	2570
ZnAl	R_f	172	285	317	349
	R_p	40	126	295	265

모든 시험체에서 침지일이 증가할수록 피막에서의 저항 R_f 와 분극저항 R_s 가 증가하는 경향을 보였다. Bare 시험체의 경우 분극저항이 꾸준히 증가하였으며, Al ATMS 시험체의 경우 R_f 가 다른 시험체에 비해 크게 증가하였다. 이는 Al이 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액과 만나 빠르게 산화하면서 부동태피막에 가까운 산화피막을 형성하여 R_f 가 크게 증가된 것으로 사료되며, 산화피막 생성에 대한 메커니즘을 Fig.11에 나타내었다.

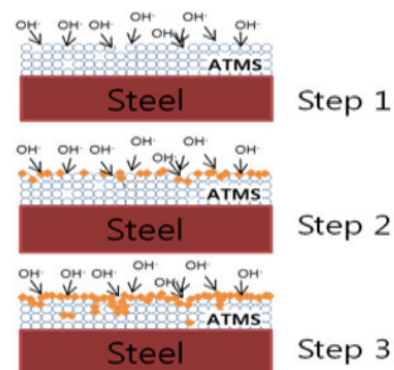


Fig. 11 Increased performance of ATMS by oxide

4.2 Cement Mortar 매립시험 (Series 2)

Zn ATMS 시험체는 Zn이 산화하면서 Rp가 크게 증가하였으며, Rs는 일반적인 Bare 시험체와 유사한 증가율을 나타내었다. Zn이 산화에 의해 소모되면서는 피막을 형성하지 못하는 것으로 판단된다. ZnAl ATMS 시험체의 경우 Rp와 Rs의 초기값과 증가량이 가장 작았으며, 이는 Zn의 산화가 Al과의 Galvanic corrosion에 의해 Rp가 작게 나타나는 것으로 사료되며, Al의 비율이 높지 않아 산화피막 형성속도가 Al ATMS 시험체보다 느린 것으로 판단된다.

4.2.1. NaCl 수용액에서의 시험체별 Nyquist plot

시험체들을 NaCl 3.5 wt% 수용액에 침지 한 후 24간 뒤에 측정된 임피던스 Nyquist plot은 Fig. 12에, 침지 한 후 2주일 뒤에 측정된 임피던스의 Nyquist plot은 Fig. 13에 나타내었다. NaCl 수용액에 2주간 침지하여 시험체의 임피던스를 측정할 결과, Bare 시험체는 초기부터 2주차까지 가장 낮은 임피던스를 유지하는 것을 확인하였다. 이는 Cl⁻이온의 침투로 인하여

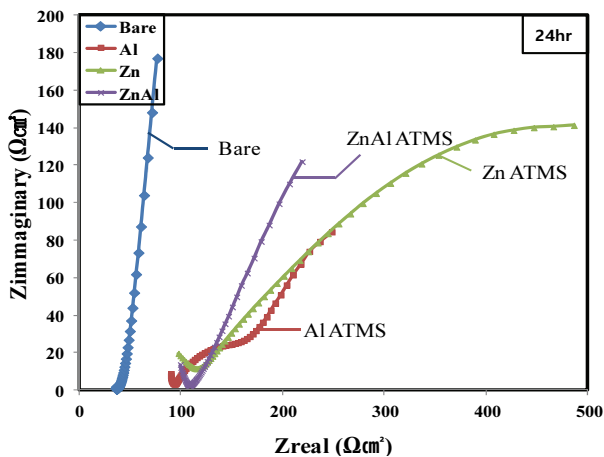


Fig. 12 Nyquist plot of specimen in NaCl solution (24hr)

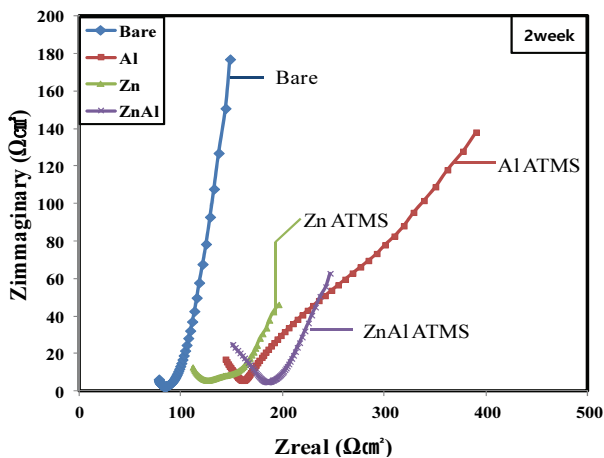


Fig. 13 Nyquist plot of specimen in NaCl solution (2week)

침지 1일차부터 강재가 부식활동을 시작한 것으로 판단된다. Zn ATMS 시험체는 침지 1일차에는 임피던스가 가장 높았지만, 침지 2주후에는 가장 낮은 임피던스를 나타냈다. 시멘트 모르타르와 Zn ATMS 피막이 반응하여 Zn이 소진되고 있었으며, 침지 2주 후에는 거의 모든 Zn이 모두 소진되어 ATMS 피막의 성능이 크게 떨어진 것으로 사료된다. ZnAl ATMS 시험체의 경우 Zn ATMS와 비슷한 경향을 보였지만, Al에 의한 산화피막이 형성되면서 Zn의 반응속도를 제어하여 Zn의 소진속도가 조금 더 늦춰진 것으로 사료된다. 하지만 Al ATMS 시험체는 초기보다 2주후의 임피던스가 더 높은 값을 나타냈으며, 이는 시멘트 모르타르와 Al이 반응하여 초기에 산화피막을 형성한 것으로 사료되며, 생성된 산화피막이 Cl⁻의 침투로부터 강재를 보호하고 있으며 산화피막의 방식성능도 점점 증가하는 것으로 사료된다.

4.2.2 침지시간에 따른 분극저항의 변화

NaCl 3.5wt% 수용액에 침지시간에 따른 임피던스의 Bode Modulus plot의 변화를 Fig. 14와 15에 나타내었다.

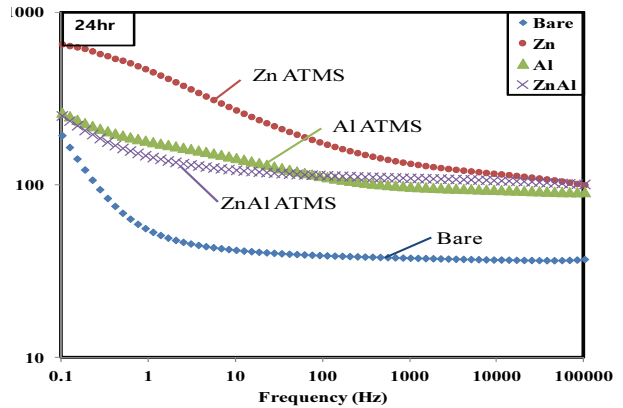


Fig. 14 Bode Modulus plot of specimen (24hr)

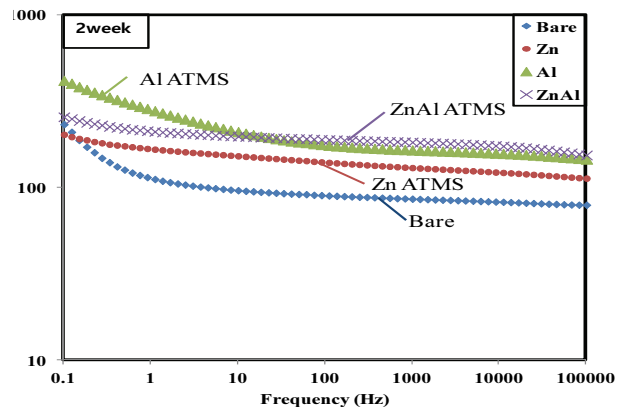


Fig. 15 Bode Modulus plot of specimen (2week)

모든 시험체가 고주파수대의 영역에서 임피던스가 증가하는 경향을 보였으며, Zn ATMS 시험체의 경우 저주파수대에서의 임피던스가 침지 초기에 비해 급격히 하락하는 모습을 확인하였다. 이는 Zn이 시멘트 모르타르에 존재하는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 반응으로 인하여 거의 대부분이 소진되었기 때문으로 사료된다. 이는 ZnAl ATMS 시험체에서도 유사한 경향이 나타났음을 확인하였다. Al ATMS 시험체의 경우 저주파수대와 고주파수대에서의 임피던스가 모두 증가하였으며, 이는 산화피막에 의해 고주파수대에서의 임피던스가 증가함에 따라 저주파수대에서의 임피던스 역시 증가한 것으로 사료된다.

Bode Modulus plot의 주파수별 임피던스 분석을 통하여 시험체별 침지 시간에 따른 계면에서의 피막저항 R_f 와 분극저항 R_p 의 변화를 Table 9에 나타내었다.

Table 9 Variation of Polarization resistance (Series 2)

Name	R (Ωcm^2)	NaCl Immersion in aqueous solution			
		1day	3day	7day	14day
Bare	R_f	37	47	58	78
	R_p	156	148	148	151
Zn ATMS	R_f	99	90	93	112
	R_p	552	143	110	89
Al ATMS	R_f	90	92	110	145
	R_p	171	134	170	268
ZnAl ATMS	R_f	100	121	153	172
	R_p	150	67	76	101

모든 시험체가 침지시간이 증가할수록 R_f 가 증가하는 경향을 보였으며, 이는 Cl^- 이온의 침투로 인하여 계면에서 부식반응을 일으키며 부식생성물을 형성하고 있으며, 이 부식생성물에 의해 피막에서의 저항이 증가하는 것으로 사료된다. Zn ATMS 시험체의 경우 R_p 가 침지 3일차부터 급격하게 감소하였다. 이는 Zn이 시멘트 모르타르에 매립되면서부터 시멘트 모르타르에 존재하는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 반응한 것으로 사료되며, 시멘트 모르타르 시험체의 기건양생 기간 동안 이미 Zn의 대부분이 소진된 것으로 사료된다. Al ATMS 시험체와 Zn ATMS 시험체는 초기부터 높은 R_f 를 보였으며, 이는 Al이 시멘트 모르타르와 반응하여 초기에 산화피막을 형성한 것으로 사료된다. 하지만 ZnAl의 경우 Zn과 Al의 Galvanic Corrosion에 의하여 Zn이 소모되면서 초기부터 낮은 R_p 를 나타내었으며, 3일차까지 R_p 가 감소하다가 7일차부터 증가하였는데 이는 Zn이 모두 소모되어 7일차부터 강재의 산화가 시작된 것으로 사료된다. Al ATMS는 가장 높은 R_f 와 R_s 를 나타냈으며, Al의 반응에 의해 생성된 산화피막에 Cl^- 이온의 침투를 방어하는 것으로 사료된다.

5. 결론

본 연구에서는 강재의 표면처리 방법이 콘크리트에 매립된 강재의 부식거동에 미치는 영향을 비교평가 하기 위하여 강재에 무처리, 금속용사 표면처리를 한 후 실험을 진행하였으며, 실험적 연구를 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 콘크리트의 내부환경(약 pH 12.5)을 모사한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 포화수용액에 금속용사 표면처리를 실시한 강재를 침지하고, 침지시간에 따른 임피던스를 측정하여 비교분석하였다. Nyquist plot의 분석을 통하여 금속용사 선재에 따른 등가회로를 도출하였으며, Al ATMS 시험체의 산화피막 생성에 대한 메커니즘을 제시하였다. 침지 1주일 후 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 수용액에서의 계면저항과 분극저항을 비교한 결과 계면저항은 Al ATMS가 가장 우수하였으며 분극저항은 Zn ATMS가 가장 우수하였다. 각 시험체의 부식에 대한 저항성능은 Al ATMS > Bare > ZnAl ATMS > Zn ATMS 순으로 높게 나타났으며, Al 과 OH의 반응에 의해 생성된 Al_2O_3 가 부동태피막과 유사한 산화피막을 형성하기 때문으로 사료된다.
2. 시멘트 모르타르에 금속용사 표면처리된 강재를 매립후에 NaCl 수용액에 침지하여 침지시간에 따른 임피던스를 측정하였다. 침지 초기 임피던스 측정값은 Zn ATMS 시험체가 가장 높았으나, 침지 2주 후에는 Al ATMS 시험체의 임피던스가 가장 높고 안정적으로 나타났다. 부식에 대한 저항성능은 Al ATMS > ZnAl ATMS > Zn ATMS > Bare 순으로 높게 나타났으며, OH- 혹은 Cl^- 와 Aluminum의 반응에 의해 생성된 산화물(AlCl_3 , Al_2O_3)이 산화피막을 빠르게 형성하여 부식에 저항하는 것으로 사료된다. 이는 이온화경향이 높은 Al이 강알칼리 환경에서 지속적으로 산화하며 피막을 형성하였으며, 염소이온의 침투로부터 강재를 보호하기 때문으로 판단된다.
3. 금속용사 방식공법이 적용된 강재의 콘크리트 환경에서의 부식거동 관찰 결과 용사피막에 Zn이 사용되는 경우 (Zn ATMS, ZnAl ATMS) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와의 빠른 반응성에 Zn이 소모되며 강재를 보호하지만 반응속도의 조절이 필요할 것으로 사료된다. Al ATMS가 적용될 경우 Al이 빠르게 부동태 피막과 유사한 성능을 가지는 산화피막을 형성하여 강재를 보호하는 것을 확인하였다. 하지만 Al 반응생성물에 의한 피막형성 역시 산화반응으로 부피팽창을 하기 때문에, 산화반응을 억제할 수 있는 Anodizing 혹은 봉공처리제 도포 등의 추가적인 처리가 필요할 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2020년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다(No.2015R1A5A1037548).

References

1. WI, K. W., LEE, H. S. (2016), An experimental study on hydration properties of POFA as a cementitious mineral admixture. *Journal of the Architectural Institute of Korea Structure & Construction*, 32(7), 41-48.
2. PAGE, C. L., and Treadaway, K. W. J. (1982), Aspects of the Electrochemistry of Steel in Concrete, *Nature*, 297, 109-115.
3. Kitamura, (1997). Corrosion prevention technology-Corrosion basics and corrosion prevention, *Jinjinshokan*.
4. Kang. (1986), Corrosion of Steel in Concrete, *The Korean Institute of Metals and Materials*, 24(5), 622-626
5. H. S. Lee (2001), Development for finishing method of concrete structures applying metal spraying system, *Korea Concrete Institute Proceedings of the symposium*, 13(2), 1225-1228
6. Walter, G.W. (1986), A Review of Impedance Plot Methods Used for Corrosion Performance Analysis Of Painted Metals, *Corrosion Science*, 26(9), 681-703
7. Walter, G.W. (1991), The application of impedance spectroscopy to study the uptake of sodium chloride solution in painted metals, *Corrosion Science*, 32(10), 1041-1058
8. Broomfield, J. P. (1997), Corrosion of Steel in Concrete: Understanding, *Investigation and Repair, E&FN, London.ASCE.*, 115(11), 1521-1542.
9. Song, Y. G., and Kim, H. J., (1993), Electrochemical Behaviour of Surface Treated Steel Sheets applied by A . C . Impedance Technique, *The Korean Institute of Metals and Materials*, 31(5), 658-665
10. Ryu, H.S., Jung., D. G., and Lee, Han, Seung., (2014). Corrosion Protection of Steel by Applying a Zn-Sn Metal Spray System. *The Korea Institute of Building Construction*, 14(6), 505-513.
11. Yoon, S.H., Choi, H. S., Kim, D. G., Kim, B. H., and Cho, S. W., (2014) Analysis on Spray Pattern of Airless Tip for Heavy Duty Coating Using Particle Image Velocimetry, *Journal of Ocean Engineering and Technology*, 28(2), 2014.4, 177-184.
12. Lee, S. M., and Lee, H. S. (2005). An experimental study on the electromagnetic shielding efficiency of concrete applying metal spraying finishing method. *Architectural Institute of Korea*, 25(1), 225-228
13. Lee, C. T. (2001), Ecological Chromium Plating by Trivalent Chromium, *Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry*, 12(8) 831-840

Received : 04/20/2020

Revised : 05/07/2020

Accepted : 06/24/2020

요 지: EIS를 이용한 아크 금속용사 표면처리방법이 적용된 강재의 콘크리트 내 부식거동에 관한 실험적 연구로서 콘크리트 내부환경을 모사한 Ca(OH)₂ 포화수용액 침지 및, NaCl 수용액에서의 침지실험을 통해 부식거동을 실험하였다. Nyquist plot의 분석을 통하여 등가회로를 도출하였으며 Ca(OH)₂ 수용액에서의 계면저항과 분극저항을 비교한 결과 계면저항은 Al ATMS가 가장 우수하였으며 분극저항은 Zn ATMS가 가장 우수한 것으로 나타났다. 시멘트 모르타르에 금속용사 표면처리 된 강재를 매립후 NaCl 수용액에 침지하여 침지 시간에 따른 임피던스 측정에서는 초기 침지 임피던스 측정값은 Zn ATMS 시험체가 가장 높았으나 침지 2주후에는 Al ATMS 시험체의 임피던스가 가장 높고 안정적으로 나타났다. 이는 이온화 경향이 높은 Al이 강알칼리 환경에서 지속적으로 산화하며 피막을 형성하였으며, 염소 이온의 침투로부터 강재를 보호하기 때문으로 판단된다.

핵심용어 : 아크금속용사, EIS, 철근부식, 분극저항, 등가회로
