



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學博士 學位論文

콘크리트구조물 부식모니터링을 위한
매설형 기준전극의 안정성 연구

A Study on the Stability of Embeddable Reference Electrodes
for Corrosion Monitoring in Concrete Structures



2010年 2月

韓國海洋大學校 大學院

機關시스템工學科

河 泰 玟

工學博士 學位論文

콘크리트구조물 부식모니터링을 위한
매설형 기준전극의 안정성 연구

A Study on the Stability of Embeddable Reference Electrodes
for Corrosion Monitoring in Concrete Structures

指導教授 金 基 俊



2010年 2月

韓國海洋大學校 大學院

機關시스템工學科

河 泰 玟

本 論文을 河泰玆의 工學博士 學位論文으로 認准함.

委員長 文 慶 萬 ①

委 員 李 明 勳 ①

委 員 金 鍾 道 ①

委 員 金 晟 鍾 ①

委 員 金 基 俊 ①

2009年 12月 28日

韓國海洋大學校 大學院

목차

Abstract	v
제 1 장 서론	11
1.1 연구 배경 및 목적	11
1.2 연구 내용	13
제 2 장 콘크리트용 부식센서의 이론적 배경	15
2.1 콘크리트구조물 부식모니터링의 중요성	15
2.1.1 부식프로브(부식센서)의 역할	15
2.1.2 센서 적용시 주의사항	15
2.1.3 콘크리트구조물의 상태조사	16
2.1.4 철근콘크리트구조물의 유지관리에 대한 패러다임 변화	19
2.2 센서의 동작원리 및 특성	20
2.2.1 전기화학적 센서	21
2.2.2 음향 센서	24
2.2.3 염화물이온 센서	25
2.2.4 자동도면화 센서	26
2.2.5 SOFO 센서	32
2.2.6 스트레인 게이지	33
2.2.7 광섬유 센서	35
2.2.8 리본형 센서	38

2.2.9 Covercrete 센서	39
2.2.10 습도 센서	41
2.2.11 반전지 센서	42
2.3 매설형 기준전극의 장단점	43
2.3.1 매설형 기준전극	43
2.3.2 콘크리트 적용을 위한 기존 기준전극의 장단점	44
2.4 매설형 기준전극의 안정성 연구 진행방향	47

제 3 장 콘크리트 환경용액 중 아연, 흑연, MMO 및 MnO₂ 기준전극의

부식특성 비교	48
3.1 서론	48
3.2 실험 방법	50
3.2.1 시험 재료	50
3.2.2 실험 방법	55
3.3 실험 결과 및 고찰	58
3.3.1 중량감소 측정	58
3.3.2 전위 안정성	62
3.3.3 동전위분극 특성	76
3.3.4 임피던스 거동	87
3.4 결론	89

제 4 장 콘크리트 환경용액 중 아연, 흑연, MMO 및 MnO ₂ 기준전극의 전위 안정성 평가	91
4.1 서론	91
4.2 실험 방법	92
4.2.1 시험 재료	92
4.2.2 실험 방법	94
4.3 실험 결과 및 고찰	94
4.3.1 아연 기준전극의 전위 안정성	94
4.3.2 흑연 기준전극의 전위 안정성	97
4.3.3 MMO 기준전극의 전위 안정성	99
4.3.4 MnO ₂ 기준전극의 전위 안정성	104
4.4 결론	107
제 5 장 모르타르 매설 흑연, MMO 및 MnO ₂ 기준전극의 전기화학적 특성	109
5.1 서론	109
5.2 실험 방법	110
5.2.1 시험 재료	110
5.2.2 실험 방법	110
5.3 실험 결과 및 고찰	116
5.3.1 전위 안정성	116
5.3.2 동전위분극 특성	122
5.3.3 임피던스 거동	127

5.4 결론	131
제 6 장 콘크리트 매설 환경 중 부식모니터링용 MnO₂ 기준전극에 대한 장기적 안정성 평가	133
6.1 서론	133
6.2 실험 방법	134
6.2.1 시험 재료	134
6.2.2 실험 방법	134
6.3 실험 결과 및 고찰	135
6.3.1 MnO ₂ 기준전극의 균일성	135
6.3.2 콘크리트 매설 MnO ₂ 기준전극의 장기적 노출 시험	138
6.4 결론	141
제 7 장 결론	142
참고 문헌	144



A Study on the Stability of Embeddable Reference Electrodes for Corrosion Monitoring in Concrete Structures

TAE-HYUN HA

Department of Marine System Engineering
Graduate School of Korea Maritime University

Abstract

Chloride induced rebar corrosion damage in reinforced concrete structures results mainly from the use of de-icing salts in cold climates and/or from the exposure to marine environments. It is clear that concrete use must be driven by considerations of durability as well as strength to build environmentally sustainable concrete structures. Embeddable reference electrodes are important in corrosion monitoring application of concrete structures. The data obtained from reference electrodes should be reliable and helpful to take an appropriate repair and rehabilitation measures in a proper time. Due to unavoidable potential fluctuations, the comparison between different types of reference electrodes and their long term stability in concrete are still under questionable.

The objective of the present investigation is the standardization of different materials for possible use as embeddable electrodes in concrete structures. Zinc, graphite, mixed-metal oxides(MMO) and MnO_2

reference electrodes were fabricated in a laboratory as suitable as an embeddable use into a concrete structure. The corrosion characteristics, electrochemical stability and long term reliability of each reference electrode in various environments with different media and chloride concentration, have been investigated. The experiments were divided into three parts, in solutions (pH 4, 7, 10, 12.5, 13 & 13.5) containing different concentration of chloride, in mortars with & without chloride and in concretes with & without chloride.

Corrosion characteristics and electrochemical stability of Zinc, Graphite, MMO and MnO₂ reference electrodes in concrete environment solutions

Zinc electrode showed their stability in concrete environments, however, the integrity of zinc surface is changed with time. Zinc electrode was found to be suitable as an embeddable electrode in concrete environments without chloride. The performance of graphite in concrete environment was good, however, thermodynamically, graphite was not a true reference electrode in concrete. Graphite electrode was found suitable for a short term monitoring application as a pseudo-reference. Self corrosion of MMO electrode was almost negligible in the solutions representing concrete environments. The MMO electrode showed better performance characteristics in concrete media and exhibited an excellent stability. The electrochemical stability in concrete environments exploited the MMO electrode as a suitable, embeddable reference electrode for corrosion monitoring in concrete structures. The MMO electrode was suitable both in the absence and presence of chloride ions. MnO₂ electrode especially in concrete environments even in the presence

of higher amount of chlorides was found to be good. Their electrochemical stability in concrete environments revealed that a good electrode for concrete structures.

Electrochemical stability of Graphite, MMO and MnO₂ reference electrode embedded in mortar

Graphite electrode was less stable and more sensitive to the environmental changes in concrete. MMO electrode appeared a better performance in mortar medium. The electrochemical characteristics of MnO₂ electrode embedded in mortar in three aqueous solutions showed a negligible polarization current and stable passive region. MnO₂ electrode seems to be more stable and reliable electrode in mortar medium.

Very low polarization current has been observed in all three electrodes embedded in mortar. The addition of chloride did not show any influence on the performance of electrodes for one year exposed period.

Long term reliability of MnO₂ reference electrode embedded in concrete

MnO₂ electrode indicated to have a stable and reliable potential in concrete medium as well as in concrete structures. The uniformity of potential of MnO₂ electrode was reproducible. The long term stability in concrete under outside exposure studies also showed an excellent performance of MnO₂ electrode and a strong possibility as an embeddable use in concrete structures for corrosion monitoring applications. Unlike conventional reference electrodes, MnO₂ electrode was free from harmful elements like mercury, sulphate and chloride. Advantageously MnO₂ electrode can be used as an embeddable type into both new and old structures.

제 1 장 서론

1.1 연구 배경 및 목적

철근콘크리트구조물의 철근부식은 해양 환경에 노출되거나 동계 기간 중 제빙염을 사용하여 발생할 수 있다. 또한 대기 중이나 수중의 탄산가스에 의한 콘크리트의 중성화도 콘크리트 열화현상 중의 하나이다. 따라서 이러한 환경에 견딜 수 있는 콘크리트구조물을 건설하기 위해서는 콘크리트의 강도와 함께 충분한 내구성이 고려되어야 한다고 보고되고 있다[1].

대부분의 콘크리트구조물은 최소한의 유지관리를 통하여 사용되고 있다. 그러나 기간 시설물들의 사용 환경이 원 설계시보다 열악해지거나 시공과 설계상의 문제가 발생하면 사용 수명이 예상보다 현저히 단축되며 유지비용도 천문학적으로 높아질 수 있다.

미국의 최근 통계 자료에 의하면 제빙염에 의한 교량과 주차장의 손상 비용이 연간 3~10억 달러에 달하고 있으며, 영국의 경우는 도로 교량의 부식손상이 총 교량의 약 10%를 차지하고 있으며 이로 인한 보수비용도 6억 파운드가 넘는 것으로 추산하고 있다. 유럽과 중동의 경우에도 교량 뿐만 아니라 건축물과 기타 구조물의 열화에 대한 비용으로 비슷한 통계를 보고하고 있다[2, 3]. 이러한 막대한 부식손상으로 인한 보수비용을 줄이기 위하여 주요 선진국에서는 철근콘크리트구조물의 보수나 보강에 앞서 신설 또는 기설의 철근콘크리트구조물에 대한 부식의 진행 상태를 모니터링하는 영구 매설형 부식모니터링시스템에 대한 연구가 시작되었다. 현재까지의 기술은 부식모니터링시스템은 구조물에 얼마나 많은 손상이 존재하는지, 그리고 얼마나 빨리 손상이 증가할 것인지를 알려주는

단일 기술이 개발되어 있지 못해 여러 종류의 센서 또는 모니터링시스템이 소개되어 왔으며, 최근에는 자기나 레이더촬영 진단기법을 이용한 콘크리트구조물의 3차원 영상뿐만 아니라 시간 경과에 따라 구조물이 변화하는 상황을 영상으로 제공할 수 있는 수준까지 발전하고 있다[4].

우리나라의 경우에는 “시설물의 안전관리에 관한 특별법(법률 제 6941호)”에 의하여 콘크리트구조물에 대한 정밀안전진단을 한국시설안전공단이 매 5년 마다 실시하고 있다. 정밀안전진단은 내구성조사에 의한 상태평가와 내하력조사에 의한 안정성평가를 통하여 종합평가등급을 결정한다. 최근에는 IT산업의 발전에 따라 교량, 터널, 항만, 댐, 공항터미널, 활주로에 내하력 관련 상시 모니터링시스템을 설치하는 사례가 늘고 있으며, 특히 교량의 경우 강구조물의 내하력과 관련된 센서(변형률, 처짐, 경사, 가속도)와 모니터링시스템은 상용화단계에 이르고 있다. 반면에 철근콘크리트구조물의 내구성과 관련된 부식모니터링시스템은 신뢰성 확보 문제로 해안과 해상 교량 일부에 시범적용하고 있는 단계이다.

철근콘크리트구조물의 부식모니터링시스템에 대한 신뢰성 문제 중의 하나는 매설형 기준전극이다. 지금까지 개발된 매설형 기준전극은 주로 토양과 해수용이었으며, 콘크리트에 적합한 기준전극은 아직 개발되어 있지 못해 일부 상용 기준전극을 사용하고 있다. 철근콘크리트구조물의 부식모니터링용 매설형 기준전극의 적합성 여부는 콘크리트환경에서의 전기화학적 특성, 화학적·열적 변화와 기후조건에 따른 특성, 분극 특성, 장기간 성능, 친환경성이 충분히 고려되어야 한다.

따라서 본 연구에서는 철근콘크리트구조물의 부식모니터링에 적용할 수 있는 매설형 기준전극으로써 콘크리트구조물에 유해한 성분이 없는 기준전극 재료를 표준화하고, 염화물농도 변화와 pH 변화에 따른 다양한

환경에서 각 기준전극의 전기화학적 특성 및 장기적 안정성을 규명하고자 하였다.

1.2 연구 내용

본 논문은 총 7개의 장으로 구성되어 있으며, 각 장의 주요 연구내용은 다음과 같다.

제 1 장은 서론으로써 연구배경 및 연구내용에 대하여 서술하였다.

제 2 장에서는 부식모니터링의 중요성, 철근콘크리트구조물의 부식모니터링용 기준전극에 대한 동작원리, 특성 및 장단점에 대하여 기술하였다.

제 3 장에서는 철근콘크리트구조물의 매설형 기준전극으로써 적용 가능한 여러 종류의 재료를 표준화하기 위하여 6종류의 콘크리트 환경용액과 중성화 모사용액에서 염화물 농도에 따른 아연, 흑연, 혼합금속산화물 (mixed-metal oxides ; 이하 MMO), 이산화망간(manganese dioxide ; 이하 MnO_2) 기준전극의 중량감소, 전위 안정성, 동전위 분극특성, 임피던스 특성을 비교하였으며, 콘크리트용 기준전극으로써의 적합성을 규명하였다.

제 4 장은 철근콘크리트구조물내에 매설하기 적합한 아연, 흑연, MMO, MnO_2 기준전극에 대하여 염화물이 없는 콘크리트 환경용액과 콘크리트중성화 모사용액에서 전위 안정성을 연구하였다.

제 5 장에서는 흑연, MMO, MnO_2 기준전극을 염화물 존재 유무 하의 모르타르에 매설하여 1년 동안 전위 안정성을 연구하였고, 모르타르에 매설된 기준전극에 대해 증류수, 천연해수, 3% NaCl에서 전기화학적 안정성을 연구하였다.

제 6 장에서는 철근콘크리트구조물의 부식감시를 하기위하여 잠재력 있는 매설형 기준전극으로써 MnO_2 기준전극에 대한 장기 신뢰성을 연구하였다. MnO_2 기준전극을 콘크리트에 매설하고 염화물 존재 여부에 따라 18개월 동안의 전기화학적 안정성을 연구하였다.

제 7 장은 종합결론으로써 철근콘크리트구조물의 부식모니터링을 위한 매설형 기준전극의 적합성에 대하여 본 연구에서 규명된 실험결과를 종합 정리하였다.



제 2 장 콘크리트용 부식센서의 이론적 배경

2.1 콘크리트구조물 부식모니터링의 중요성

2.1.1 부식프로브(부식센서)의 역할

철근콘크리트구조물의 부식모니터링을 하기 위해서는 콘크리트구조물에 부식프로브(센서)를 설치할 수 있다. 부식센서는 비교적 적은 감지면적을 가진 프로브를 적절히 제어함으로써 부식손상을 측정하는 것이다[5]. 부식프로브를 사용하면 다음과 같은 장점을 얻을 수 있다.

- ① 철근콘크리트구조물의 성능에 영향을 미치지 않고 부식 측정을 할 수 있다.
- ② 부식프로브는 철근콘크리트구조물로부터 주기적으로 분리하여 상세하게 시험할 수 있는 작은 시편(sample)과 같은 역할을 한다. 즉 부식프로브를 콘크리트구조물에서 분리할 수 있도록 할 경우 센서의 부식특성과 센서신호의 상관관계를 파악할 수 있다.
- ③ 부식프로브를 이용하여 재료의 종류, 표면처리 상태, 열처리 정도, 응력 크기, 전기방식시스템의 운전상태 변화 등 다양한 조건에 대해 부식특성을 평가할 수 있다.
- ④ 부식전위에 이상이 감지되면 사용자에게 경보를 알려 줄 수 있는 부식측정용 센서로 이용할 수 있다.

2.1.2 센서 적용시 주의사항

부식센서시스템은 구조물에 매설할 수 있는 것과 없는 것으로 분류할 수 있다. 전자는 부식환경을 직접적으로 평가하기 위하여 부식센서를 구

조물에 매설하는 것이다. 지능형 구조물을 보면 부식센서와 구조물간의 구별이 어려워지는 경향이 있으며, 직접 부식을 측정하기위한 센서를 사용할 경우 센서는 실제로 모니터링되는 구조물 상태를 대표하여 부식정보를 줄 수 있어야 한다. 부식모니터링시스템을 성공적으로 설치하여 운영하기 위해서는 적용할 센서의 미세부분까지 주의를 기울여야 한다. 왜냐하면 작은 결함이라 할지라도 부식센서를 정밀 모니터링설비, 컴퓨터시스템, 데이터전송장치, 소프트웨어 등과 함께 사용 할 경우 큰 오류가 발생할 수 있기 때문이다. 이처럼 센서의 설계, 제작, 설치는 복잡하고 까다로운 작업이며 현재까지 공식적인 지침서나 기준도 거의 없는 상태이다. 따라서 센서를 적용할 경우 최악의 조건을 가상하여 센서를 설계하고 배치하여 오차를 최소화하는 것이 매우 중요하다.

2.1.3 콘크리트구조물의 상태조사

콘크리트구조물에서 일어나는 현상을 파악하고 적기에 필요한 보수조치를 하기 위해서는 콘크리트구조물의 상태조사를 정기적으로 실시하여야 한다. 상태조사시에는 건전성평가에 원칙을 두어 측정하며, 측정된 자료는 논리적·과학적 이론에 근거하여 해석되어야 한다. 콘크리트구조물의 상태조사를 하기위해 필요한 단계들은 다음과 같은 항목이 있다.

- ① 환경의 부식성 : 환경의 부식성은 대기 중의 염화물과 황화물의 오염도를 분석하는 것이다. 염화물농도가 $100 \text{ mg/m}^2/\text{day}$ 이상이나 미량의 황화물이 포함되면 철근은 부식하기 쉬운 상태이다[6]. 또한 수중 환경에 대해서도 pH, 경도, 염화물과 황화물의 농도를 분석하여야 한다.
- ② 외관상태 조사 : 구조물의 취약 부분을 육안검사하는 것으로 콘크

리트구조물에 대한 부식조사의 기본항목이다.

- ③ 콘크리트 내부 철근 탐사 : 매설된 철근을 둘러싸고 있는 콘크리트의 주요부위에 자기법과 레이더법을 이용하여 철근배근위치와 피복두께를 파악하는 것이다.
- ④ 콘크리트 비저항 : 철근이 부식하기 시작하는 시점과 진행속도는 사용된 시멘트의 특성과 콘크리트의 투수성에 달려있다. 콘크리트의 전도성은 공극내 수용액에서 이온이 얼마나 잘 이동할 수 있는가를 나타내는 척도이므로, 투수성이 높은 콘크리트는 전도성이 높아 비저항이 낮아지게 된다. 따라서 콘크리트 비저항을 측정함으로써 콘크리트에 매설된 철근의 부식 가능성을 간접적으로 예측할 수 있다.
- ⑤ 콘크리트 중성화 : 콘크리트의 중성화깊이를 측정하여 콘크리트구조물의 열화정도를 파악하는 것이다. 측정방법에는 페놀프탈레인법, 시차 열중량 분석에 의한 방법, X선회절에 의한 방법, 전기화학적 방법 등이 있다. 페놀프탈레인법은 페놀프탈레인 1% 용액을 대상부위의 파단면에 분무하여 중성화 깊이를 측정하는 방법으로써, pH 8.2~10 범위의 중성에서는 변색하지 않고, pH 10 이상의 알칼리성에서는 붉은색으로 발색한다. 중성화깊이는 콘크리트 표면에서 발색점까지의 깊이를 측정한 값이다.
- ⑥ 개로전위 : 콘크리트 표면에서 기준전극을 이용하여 철근의 개로전위를 측정하여 부식가능성을 평가하는 것이다. 부식판정기준은 포화황산동 기준전극을 기준으로 하였을 때 전위측정값(E)이 $-200\text{ mV} < E$ 이면 90% 이상 부식 없음, $-350\text{ mV} < E \leq -200\text{ mV}$ 이면 부식 발생 불확실, $E \leq -350\text{ mV}$ 이면 90% 이상 부식이 존재하는 것으로

판정한다. 측정된 개로전위로 부식률과 부식정도를 알 수는 없다 [7].

- ⑦ 염화물 량 : 콘크리트 표면에서 철근 깊이까지 콘크리트에 함유된 염화물의 분포를 파악하는 것이다. 콘크리트의 염해는 철근부식 등 구조물에 심각한 문제를 일으킬 수 있으므로 염화물의 한계치를 1.2 kgf/m^3 이하로 규정하고 있다.

콘크리트 비저항, 선형분극저항, 개로전위는 철근콘크리트구조물의 영구적인 부식모니터링기술로 고려할 수 있는 항목이다. 또한 철근콘크리트구조물에 대한 부식률을 모니터링하기 위하여 다양한 장비들이 개발되어 왔으며, 문헌에 보고된 장비들은 다음과 같다[3, 8].

- ① ULFACIS(ultra low frequency AC impedance spectroscopy, Standard Research Institute, Menic Park, CA)[8]
- ② GECOR(GEOCISA, Madrid, Spain)[9]
- ③ FHWA의 개발장비(Federal Highway Work Administration, Washington, DC)[10]
- ④ CAPCIS(Corrosion and Protection Centre Industrial Services, Manchester, UK)[11]
- ⑤ 3LP(K. C. Clear, Inc.)[11]
- ⑥ Portable Corrosion Monitor (Nippon Steel Corporation)[12]

상기의 부식모니터링장비들도 각각 장단점을 가지고 있으며, 철근콘크리트구조물의 부식모니터링을 위한 표준화된 기술은 없는 상태이다.

2.1.4 철근콘크리트구조물의 유지관리에 대한 패러다임 변화

현재 부식환경에 있는 철근콘크리트구조물을 진단하는 기술은 잘 정립되어 있어 많은 기술들이 평가에 사용되고 있다[13-20]. 염화물이 존재하는 콘크리트에 대한 부식 평가를 위하여 다양한 전기화학적 기술들도 소개되어 있으며[21-26]. 이 기술들은 구조물의 상태에 따라 단독 또는 조합된 방법으로 사용된다. 최근 대다수 콘크리트 전문가들에 의해 콘크리트구조물의 유지관리에 대한 패러다임이 수동적에서 능동적으로 변화함에 따라 구조물의 열화속도에 관심을 가지게 되면서부터 시간에 따른 상태변화의 모니터링기술이 더 중요하게 되었다. 이 모니터링기술은 현재 신설 구조물에 주로 적용되고 있으며, 기설 구조물의 경우에는 부식 손상이 발견되었으나 보수 조치를 곧바로 시행할 수 없을 때 적용하고 있다.

최근에는 기설 구조물의 주요 열화 메커니즘인 철근부식, 콘크리트 중성화, 동결융해손상, 알칼리골재반응, 기계적손상(과하중)을 모니터링하기 위한 프로브들이 많이 소개되고 있다. 콘크리트구조물의 열화과정은 콘크리트 표면 또는 종단면에서 기계적인 파라미터(변형, 휨, 진동, 음향)뿐만 아니라 주요재료의 파라미터(온도, 수분, pH, 염화물농도, 부식 전류, 부식률, 부식개시시점)를 모니터링함으로써 예측할 수 있다. 현재 교량, 원자력, 주택, 건축물, 항만구조물 등의 산업분야에서 일부 부식 모니터링을 위한 센서들이 사용되고 있다.

2.2 센서의 동작원리 및 특성

현재까지 콘크리트구조물의 건전성 평가를 위해 개발되어 있는 센서는 다음과 같다.

- ① 화학마이크로 센서 : 화학반응 이용(pH, 산소, 가스농도 측정)
- ② 링센서/매크로셀 센서 : 전위, 매크로셀 전류, 전기저항, 온도 측정(전도도, 중성화깊이 측정)
- ③ 음향 센서 : 음향방출 원리 이용(와이어, 강연선, 철근파괴 감지)
- ④ 염화물이온 센서 : 자계, 원자핵 에너지 전이, 전위차(은/염화은 와이어) 이용(염화물이온 농도 측정)
- ⑤ 자동도면화 센서 : 전자기, 마이크로파, 방사선(감마선, X선), 비저항 이용 (철근두께, 위치, 방향, 피복두께 측정)
- ⑥ SOFO 센서 : 광 간섭(측정 광섬유와 기준 광섬유) 이용 (응력, 초기 콘크리트 변형 측정)
- ⑦ 스트레인 게이지 : 저항, 압전 이용(응력, 인장 측정)
- ⑧ 광섬유 센서 : 광출력 변화 이용(응력 측정)
- ⑨ 리본형 센서 : 연자성체의 자계 변화, 고조파크기 변화 이용(온도, 응력 측정)
- ⑩ Covercrete 센서 : 전기저항, 서미스터 이용(콘크리트 전도성, 피복온도분포 측정)
- ⑪ 습도 센서 : 다중링 전극, 교류저항, 공진주파수 측정(습도분포와 침투깊이 측정)
- ⑫ 반전지 센서 : 전위 측정(철근부식 진단)

상기 센서의 동작원리, 특성, 기술동향에 대하여 아래에 기술하였다.

2.2.1 전기화학적 센서

(1) 화학마이크로 센서

화학마이크로 센서(chemical microsensors)는 센서재료의 직접적인 화학반응을 이용하여 부식환경에 노출되어 있는 구조물의 상태를 측정하는 것으로, 전극전위와 센서출력신호의 측정 또는 전기화학적 노이즈의 측정과 같은 전기화학적 방법들을 이용하고 있다[27]. pH 유리전극, pH 센서, 반도체기반 소형 산소센서와 지르코니아를 사용한 전위측정 가스센서가 이 범주에 속하며[28], 센서의 수명과 성능은 센서의 동작온도와 분석되는 화학적 환경에 의해 많은 영향을 받는다. 건축재료의 부식거동 측정용으로는 주로 전도도와 전위 측정[29], 분극법, 임피던스분광학, 전기화학적 노이즈, 현미경(광학현미경과 주사전자현미경) 등이 이용되고 있다.



(2) 링센서/매크로셀 센서

1990년에 사다리형 양극(anode-ladder) 시스템이라고 하는 특수 매크로셀시스템이 신설 콘크리트구조물의 부식모니터링용으로 소개되었으며, Fig. 2.1은 이 시스템 사진이다. 이 센서시스템은 콘크리트의 깊이별 센서 주변의 전위와 콘크리트의 전기저항을 측정함으로써, 염화물 침투로 인하여 철근이 부식하기 시작하는 임계 깊이까지 콘크리트환경 변화를 모니터링할 수 있다. 따라서 시간-부식의 관계를 예측하여 콘크리트의 균열과 박락이 발생하기 전에 사용자가 예방대책을 세울 수 있는 정보를 제공한다.



Fig. 2.1 Anode-ladder system[31]

이 센서의 구조와 원리를 자세히 설명하면 다음과 같다. 사다리형 양극 시스템은 주 모니터링 센서로써 온도 센서가 포함된 6개 양극, 사다리형 양극에 대한 보조전극으로써 40 cm 길이의 백금피복 티타늄(8 mm 직경) 음극, 철근으로 구성되어 있다. Fig. 2.2는 부식환경에 있는 콘크리트 내부에 사다리형 양극과 같은 원리를 갖는 확장형 링 양극을 설치하는 과정을 보여주고 있다.

부식모니터링 센서는 콘크리트내 철근이 염화물에 의한 매크로셀 부식의 영향을 감지하는 것으로써, 철근 표면에서 양극과 음극사이에 흐르는 매크로셀 전류를 측정함으로써 부식을 감지한다[30]. 이 기법은 특정한 위치에 설치된 강봉에 대하여 전기신호를 측정함으로써 염화물과 같은 부식유발 이온의 침입이나 콘크리트 중성화 깊이를 모니터링하는데 사용될 수 있다. 염화물이 없고 중성화도 되지 않은 정상적인 콘크리트의 경우에는 콘크리트 공극 내부의 알칼리성 용액에 의해 양극과 음극 모두

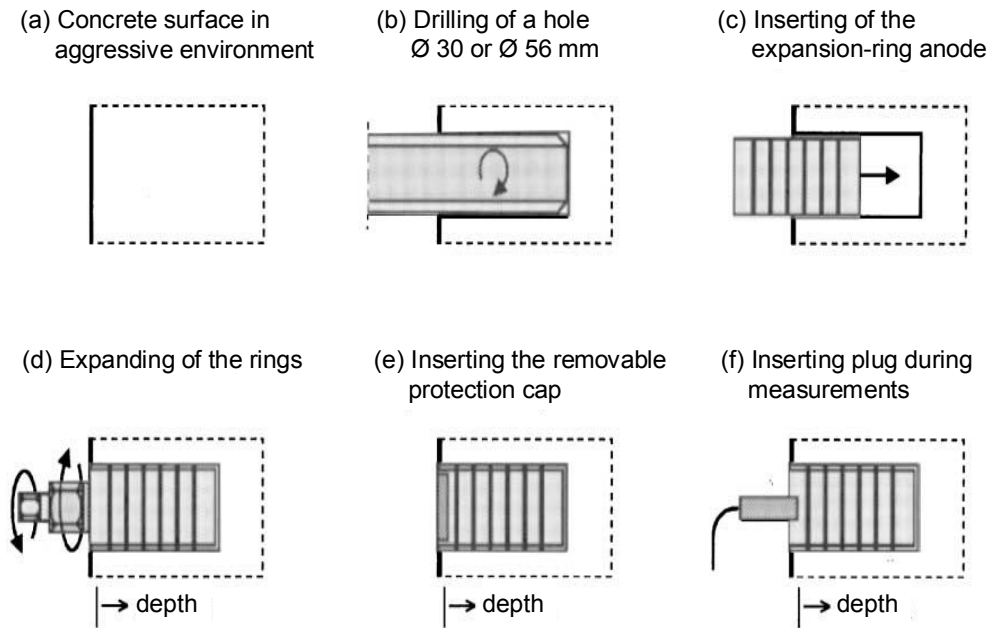


Fig. 2.2 Installation procedure for the expansion-ring anode into the concrete[31]

부식으로부터 보호된다(부동태 상태). 반면에 임계염화물량에 도달하거나 콘크리트 중성화에 의해 콘크리트의 pH가 낮아지면 철근표면은 부식되기 시작한다. 염화물에 오염되거나 중성화된 콘크리트에서 양극과 음극으로 작용하는 영역을 분리하여 외부에서 강과 귀금속 사이에 발생하는 전자의 흐름을 측정할 수 있다. 이때 측정전극은 동일 깊이에 있는 철근과 같은 부식상태를 측정할 수 있도록 철근과 같은 강을 사용한다.

사다리형 양극 시스템에 있어서 측정전류값에 따른 부식상태는 다음과 같다[31].

- ① 결합 후 5초간 전류값 <math>< 15 \mu\text{A}</math>(24시간 후 전류값 <math>< 1.5 \mu\text{A}</math>): 부식 없음

- ② 결합 후 5초간 전류값 > 15 μA (24시간 후 전류값 \gg 1.5 μA): 부동태피막 파괴

이 센서의 장점은 철근의 부식여부를 알려줄 뿐만 아니라 부식시점을 예측할 수 있고, 염화물농도분포의 간접 측정이 가능하며, 사람의 접근이 어려운 장소에 설치하면 경제적이다. 응용 분야는 부식환경에 노출된 해양구조물, 해안 인근 건축물, 주차용 건축물, 터널, 기초 등이 있다.

또한 사다리형 양극과 같은 원리를 가진 다중 소형 전극으로 된 부식 센서가 콘크리트구조물의 국부부식측정용으로 소개된 바 있다[32].

2.2.2 음향 센서

음향센서시스템은 음향방출현상을 이용한 것이며, 압전가속도계와 필터로 구성된다. 압전가속도계는 부식에 의한 와이어의 단선에서 방출되는 주변잡음 이상신호를 감지하고, 필터는 방출신호와 다른 지점의 음향신호를 구별함으로써 부식지점을 연속적으로 모니터링할 수 있다.

이 센서의 동작원리를 설명하면 다음과 같다. 와이어, 강연선, 철근과 같이 응력을 받는 고장력강이 파괴되는 순간에 에너지 방출이 일어나서 구조물에 음향으로 분산되고 콘크리트 표면에 설치된 센서에서 음향신호를 감지한다.

이 센서는 포스트텐셔닝 긴장재의 와이어단선 감지 모니터링시스템[33]과 콘크리트의 미세균열 측정시스템[34]에 적용되고 있다.

2.2.3 염화물이온 센서

해염에 의해 콘크리트에 축적되는 염화물은 콘크리트에 매설된 철근을 부식시켜 교량, 도로, 주차용 건축물과 같은 콘크리트구조물을 위협한다. 실제로 염화물이온의 침입은 콘크리트구조물의 주요 열화원인으로써, 콘크리트 내부에 매설된 철근의 부식은 철근주변에 염화물이온 농도가 0.2%에 도달할 때 발생한다고 알려져 있다[35]. 콘크리트구조물의 부식은 노출된 환경, 철근의 매설깊이, 콘크리트의 품질에 따라 달라지며, 빠르면 초기 몇 년에서 늦으면 구조물의 수명동안 시작되지 않을 수도 있다. 이러한 철근의 시간-부식 파라미터는 구조물의 수명을 결정하는 주요 요소이므로 콘크리트 품질, 노출환경, 콘크리트 내부의 초기 염화물농도에 관한 시간-부식 관계를 규명하기 위하여 많은 연구가 수행되었다. 이러한 연구에서 콘크리트구조물의 염화물함량과 농도분포는 콘크리트샘플을 채취하여 습식화학적 방법을 통해 추출된 염화물함량을 측정함으로써 수행되었다. 이 방법은 콘크리트샘플 자체의 중량에 근거하여 염화물함량을 측정하는 것이다. 이 시험은 대체로 구조물이 예상 수명이 가까워졌을 때나 열화의 증거가 잠재적인 부식문제를 일으킬 수 있는 구조물 수명말기에 시행된다.

이러한 염화물에 의한 손상정도를 예측하기 위하여 콘크리트 내부에서 염화물농도를 알려주는 센서가 필요하다. 매설형 핵자기 공명(nuclear magnetic resonance) 진단장치는 콘크리트의 염화물농도를 측정하는 센서의 하나이다[35-39]. 이 장치는 염화물 측정이 매우 정확하며, 염화물에 의한 화학적 상호작용이 없으므로 구조물의 수명예측용으로 우수하다는 장점이 있으나, 장치가 크고 사용에 전문적인 지식과 비용이 많이 드는 단점이 있다.

콘크리트에서의 또 하나의 염화물농도 현장측정용 센서로서 순은에 염소피막을 생성시킨 은/염화은(Ag/AgCl) 와이어 전극은 콘크리트에 직접 매설하여 염화물함량을 측정 할 수 있다. 이 센서는 Ag^+ 또는 Cl^- 이온의 활동도의 변화에 의해 민감한 전위차반응을 보이며 기계적으로 안정하므로 콘크리트구조물의 염화물함량 측정센서로서 사용될 수 있다[40]. 제작비용이 적은 장점은 있으나 은/염화은 와이어 전극에서 Cl^- 이온이 용해되어 떨어져 나가면 전위값이 불안정하므로 단기간 측정용으로 사용되고 있다.

2.2.4 자동도면화 센서

기설 콘크리트구조물내에 있는 철근을 비파괴적인 방법으로 도면화할 필요가 있는 경우에 적용하는 센서로서 구조물의 변형이 발생하거나 광범위한 유지보수가 요구되거나 설계도면이 없을 때 이용하며, 측정결과를 이용하여 철근의 위치, 직경, 콘크리트 피복의 깊이를 도면에 나타낼 수 있다. 철근의 자동도면화를 위해서는 센서의 신뢰성과 철근의 수동 및 자동도면화를 위한 알고리즘이 필요하다. 또한 자동도면화방식을 이용하기 위해서는 철근의 위치에 대한 정의와 곧거나 굽은 철근의 도면화 알고리즘이 필요하다. 측정시 자동도면화의 오차는 수동도면화(5 mm)에 비해 10 mm정도로 크지만, 자동도면화하는데 걸리는 시간은 수동도면화의 절반정도이므로 넓은 표면을 도면화할 경우에는 자동도면화의 효율이 더 높다. 자동도면화센서는 다음과 같은 종류가 있다.

- ① 전자기 커버미터(electromagnetic covermeters)[41-44]
- ② 자기력계 기반 센서시스템(magnetometer-based sensory systems)
[45]

- ③ 마이크로파 스캐너(microwave scanners)[46]
- ④ 방사선 사진법 센서 시스템(radiographic sensory systems)[47]
- ⑤ 비저항 측정 시스템(electrical resistivity measurement systems)[48]

감지동작의 기본원리를 다음과 같이 간단하게 요약하였다.

(1) 전자기 커버미터 센서 시스템

모든 커버미터는 전자기로 동작되며, 탐색헤드의 코일권선에 흐르는 전류에 의해 발생하는 자계는 콘크리트를 통해 전파되어 철근과 같은 매질금속물과 상호작용을 한다. 이 상호작용에 의해 철근의 투자율과 도전율에 따라 2차 자계를 일으켜 헤드에 다시 전파된다. 2차 자계는 헤드의 2차 코일에 의해 1차 자계를 변조하는 장치에서 감지하게 되며, 수신된 신호의 크기는 철근 크기가 증가함에 따라 증가하게 되고, 철근과의 거리(피복두께)가 증가함에 따라 감소한다. 이 장치는 측정시 철근의 위치를 정확히 예상하고 한 개의 철근이 1차 자계 범위 내에 존재한다고 가정함으로써, 수신신호의 세기를 거리로 변환하여 콘크리트 피복의 깊이를 나타낸다.

커버미터는 자계를 일으키고, 이 자계가 철근에 의해 방해받을 때, 그 특정신호가 제어장치에 전송되어 철근의 크기, 위치, 방향을 유추하게 된다. 센서시스템은 Fig. 2.3에 나타낸 바와 같이 3가지 센싱프로브인 철근위치추적용 스폿프로브, 심도프로브, 직경프로브로 구성되어 있다.

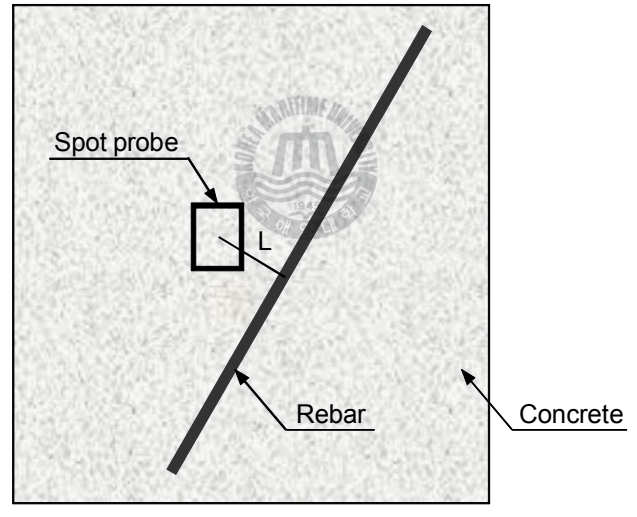
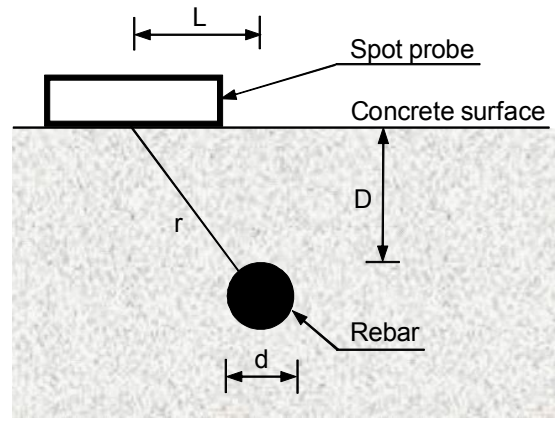


Fig. 2.3 Position of a covermeter probe on a concrete surface[41]

커버미터는 프로브의 크로스와이어에서 최근접 철근까지의 거리를 측정한다. Fig. 2.3에 나타낸 것과 같이 철근직경이 d , 콘크리트 피복 두께가 D , 콘크리트 표면에서 프로브의 교차점부터 철근축의 투영선까지의 거리가 L 이라하면, 커버미터의 측정값 r 은 식 (2.1)과 같이 주어진다.

$$r = \sqrt{\left[L^2 + \left(D + \frac{d}{2}\right)^2\right]} - \frac{d}{2} \quad (2.1)$$

측정방법은 예정된 주사경로를 따라 프로브를 콘크리트 표면에 근접하여 움직이면서 조사한다. 주사격자상에서 센서의 위치뿐만 아니라 센서로부터 얻어진 데이터는 커버미터의 신호처리장치에 전달된다. 그때 스폿프로브는 철근의 위치를 결정하는데 사용되고, 직경프로브는 철근의 크기를 결정하는데 사용된다. 스폿프로브가 동작하기 위해서는 철근의 방향이 주사경로와 수직이 되어야하며, 그렇지 않을 경우 철근의 위치는 나타나지 않는다.

콘크리트시편에서 커버미터의 정확도는 British standard 1881 part 204 : 1988에서 규정하고 있으며, 실험실 조건하에서 1개 철근에 대한 피복을 측정할 때 나타나는 피복 오차는 $\pm 5\%$ 또는 2 mm 이내이다[42]. 현장 조건에 따라 British standard에서는 평균 ± 5 mm 또는 15%의 정확도가 현실적으로 제안되고 있다. 최근에 개발된 커버미터는 상당히 개선되어 대체로 1% 이내의 정확도를 가진다. 또한 British standard는 오차가 발생할 수 있는 잠재적인 외부요인을 다음과 같이 열거하였다.

- ① 다수의 철근, 겹침, 횡방향 강재 또는 간격이 근접한 철근
- ② 소량의 철망, 매설된 못 또는 철근과 콘크리트 표면 사이의 다른

금속들

- ③ 시멘트내의 철함유량의 변화와 자기적 특성을 가진 골재의 사용
- ④ 누설자장 또는 콘크리트 표면의 산화철 코팅

측정결과 해석은 이와 같은 외부요인을 감안해야 하며, 정확한 철근의 위치를 확인하기 위해서는 반복적 조사가 필요하다.

(2) 자기력계 기반 센서 시스템

자기력계 기반 센서 시스템은 금속체의 자장측정에 기반 기술을 두고 있으며, 철근의 위치, 방향, 깊이에 대한 자료는 제공할 수 있지만 철근 직경을 측정된 자료는 신뢰성이 낮다. 그 이유는 콘크리트 표면 근처에 있는 다른 금속체에 의한 자장의 영향을 받을 경우 측정 오차가 크게 되기 때문이다. 대안으로는 모든 공간에서 자장을 일으키는 긴 솔레노이드를 사용하는 것이다. 따라서 철근은 이 자장에 의하여 자화되고 부가적인 자장이 유기되며, 측정된 총 자장을 분석하여 철근의 정확한 위치를 얻게 된다.

(3) 마이크로파 스캐너

마이크로 스캐너는 콘크리트 표면 쪽을 향하여 짧은 파장내에서 방출되는 전자기 에너지를 이용한다. 마이크로파가 금속 방해물과 마주쳤을 때 반향되어 돌아오고, 방해물의 위치는 반향음의 증폭 변화, 펄스의 방출과 반향음의 감지 사이에서 소실되는 시간으로부터 감지된다. 마이크로파와 관련된 다음의 4가지 특성이 콘크리트의 비파괴 기술로 이용된다.

다. 즉 ① 마이크로파 스캐너의 유전체(예, 콘크리트) 관통 능력, ② 도전체(예, 철근)와 계면으로부터의 마이크로파의 반향, ③ 마이크로파 신호의 분극성, ④ 비교적 작은 파장을 사용할 수 있는 소형 프로브의 제작가능성.

투과된 레이더 신호 출력은 매우 낮아 위험하지 않으며, 현장 시험시 설정시간은 다른 기술(예, 방사선사진법, 비저항)과 비교해서 짧고 데이터 수집도 쉽다.

(4) 방사선 사진법 센서 시스템

방사선 사진법 센서 시스템은 매핑영역에서 진행하는 감마선이나 X선을 사용한다. 이 시스템에 의하면 철근은 콘크리트 표면에서 상당히 떨어진 거리에서도(500 mm 이상) 실제 형태를 감지할 수 있다.

일반적으로 방사선사진법은 매설된 물체를 찾는데 가장 안전한 기술이며, 선형이나 판형의 물체를 감지하고 피복의 두께를 측정하는데 적당하다고 알려져 있다. 방사선사진법이 비파괴 방법으로 콘크리트 시험에 사용되는 것은 비교적 새로운 분야로써, 주 응용 분야는 철근의 존재 여부, 철근 위치와 크기 결정, 다짐의 결여나 간극의 존재, 케이블 덕트 내부의 강연선의 배열, 콘크리트내의 간극, 그라우트내의 간극 또는 와이어의 스내핑과 같은 콘크리트의 상태를 측정하는 것이다.

(5) 비저항 측정시스템

비저항 측정시스템은 물체의 전도성과 피복 두께 측정에 적용되고 있으며, 때때로 콘크리트 내부에 매설된 철근의 위치를 측정하기위하여 적

용된다.

철근이 콘크리트 내부에 깊이 매설되어 있지 않은 경우에 적절한 방법은 수동 및 자동도면화의 양자 모두를 이용할 수 있는 전자기 커버미터이다. 커버미터 시스템은 철근의 크기뿐만 아니라 깊이까지 감지할 수 있고, 디지털로 기록되는 측정값은 해석하기 쉬우며, 측정 정확도도 건축시공상의 일반 허용오차 범위 내에 있기 때문이다.

2.2.5 SOFO 센서

콘크리트 주입부터 초기열화에 이르기까지 콘크리트 특성을 모니터링하기 위해 개발된 장치에 대한 문헌은 거의 없다. 초기열화시 발생하는 콘크리트의 변형은 점성과 혼합물의 강도가 낮기 때문에 측정하기 어렵다.

Glisic과 Simon은 단일모드 광섬유에 의한 간접측정기술을 이용하여 종래의 토목공학재료(콘크리트, 강철, 목재)로 지어진 토목구조물의 변형을 측정할 수 있는 SOFO(surveillance d'ouvrage par fibers optiques ; 광학 섬유에 의한 구조물 감시) 시스템을 개발하였다[49]. SOFO 센서는 Fig. 2.4에 나타낸 것과 같이 두 개의 단분자 광섬유인 측정 광섬유와 기준 광섬유로 구성되어 있다. 측정 광섬유는 주 구조물과 기계적으로 결합하여 구조물의 변형에 따르는 반면, 기준 광섬유는 측정 광섬유 근처에 위치해 있고 연결이 느슨하여 구조물의 거동과 독립적이다. 구조물의 변형이 일어나면 두 광섬유 사이의 길이 차이에 변화가 발생하는 원리를 이용하였다.

초기열화에서 콘크리트 거동을 감시하기 위해서는 견고한 SOFO 센서가 필요하다. 표준 SOFO 센서는 초기의 콘크리트 변형(열팽창과 수축)을 측

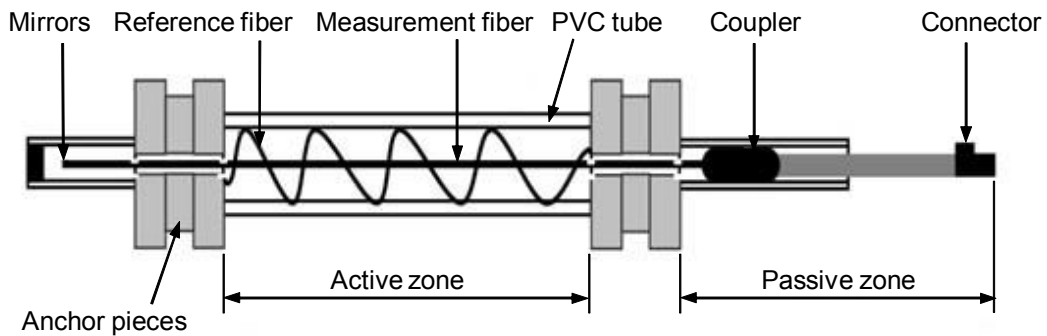


Fig. 2.4 A standard SOFO sensor[49]

정할 수 있고, 견고한 SOFO 센서는 콘크리트의 경화시간을 측정할 수 있으며 철근의 초기 응력을 구할 수 있다. Fig. 2.4는 표준 SOFO 센서의 구조를 나타낸 것이며, 변형을 측정하는 활동영역(active zone)과 정보 안내 역할을 하는 수동영역(passive zone)으로 구성되어 있다. 이 센서는 교량, 댐, 터널, 말뚝과 같은 여러 가지 종류의 구조물에서 성공적으로 사용된 바 있다.

2.2.6 스트레인 게이지

스트레인 감지는 스마트 구조물에 필요하며, 구조물 건전성 모니터링에는 비가역적 스트레인 감지가 사용되고, 동적 하중 모니터링에는 가역적 스트레인 감지가 사용된다. 일반적으로 가역적 스트레인 감지가 비가역적인 스트레인 감지보다 더 어려운데 그 이유는 가역적 스트레인 크기는 비가역적 스트레인 크기보다 작고, 가역적 스트레인 감지는 실시간으로만 모니터링될 수 있는 반면 비가역적 스트레인 감지는 실시간으로 모니터링되지 않아도 되기 때문이다.

스트레인 감지 기능은 전기 응답신호로 변환되어 정보를 제공하는데, 스트레인 센서가 필요한 경우는 다음과 같다. 즉 작은 스트레인에서 과단까지 넓은 범위의 스트레인/응력 감지가 필요한 경우, 센서의 반복적인 사용에서 스트레인이 제거될 때 가역적 반응이 필요한 경우, 고가의 주변 장치가 필요 없는 손쉬운 반응 측정이 필요한 경우, 구조물의 구조적 성능에 부작용이 없는 센서가 필요한 경우, 화학적 안정성과 내구성, 비용이 저렴한 센서가 필요한 경우이다.

또한 신장계 센서(extensivemeter sensors)는 철근에 부식생성물이 형성되어 근처의 모르타르가 인장을 받을 때 적용가능하다. 이 기술은 철근 부식생성물로 인해 인장이 발생하면, 발생된 인장은 매설된 스트레인 게이지 신장계에서 모니터링되며, 주변 온도와 시편 체적 변화에 대해 보정되어진다. 이 방법은 비파괴적인 방법이지만 부식생성물의 형성에 직접적으로 관련되어있다.

Batis 와 Routoulas는 이 방법을 시험하고 검증하기 위하여 여러 종류의 모르타르 시편에 적용하였다. 스트레인 게이지(30 mm×10 mm×3 mm 크기)는 뒷면이 아크릴로 된 Cu-Ni 합금으로 만들었으며, 동작온도 범위는 0~150 °C이었다. 스트레인 게이지를 철근 모르타르 시편에 매설한 후 부식을 가속화하기 위해 시편을 3.5 wt% NaCl 용액속에 침지시키고 철근과 흑연 기준전극 사이에 일정 전압을 인가하였다. 부식인자와 콘크리트 혼합물의 부식방지 효과에 대한 실험실 연구에서 철근의 중량감소, 시편을 통과한 전하량, 모르타르의 다공성 시험결과로부터 이 방법의 신뢰성과 적합성을 입증하였다[50].

탄소섬유보강 시멘트는 전도도에 대한 스트레인 효과로 인해 시멘트 자체의 스트레인을 감지하는 것이 가능하다. Wen과 Chung은 이런 압전스

트레인 센서의 종류를 정리하였으며[51], 콘크리트에 탄소섬유를 첨가하여 콘크리트 자체가 스트레인센서로 작용하는 새로운 감지 기술도 소개된 바 있다[52]. 응력-폴림 $\text{Co}_{69}\text{Fe}_2\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 비정질 자기 리본에 기초한 두 개의 코일 스트레인 센서가 설계, 조립되어 평가한 결과 민감도는 옥외측정용의 저가 휴대용장치가 허용하는 저항계이지와 비교하여 높았다고 보고하였으며[53], 대형 자기저항센서(giant magnetoresistive sensor)와 와전류센서가 고감도 응력측정에 사용되어 기계적인 응력측정 기술을 근본적으로 향상시켰다[54]. 또한 교량의 내하력을 실험하기 위하여 1자유도 모델을 사용하는 가속도계의 적용에 대해 문헌에 논의된 바 있다[55].

스트레인 게이지는 저가이고, 취급이 용이하며, 신뢰성이 높아 사용되는 센서이다. 최근의 연구에서 가속도계가 이러한 목적으로 스트레인 게이지보다 더 큰 장점이 있음을 보여주었다. Mostafiz 등은 가속도계의 응답 연구에서 종래에 측정된 스트레인 게이지 데이터와 결과를 비교하여 콘크리트 교량을 시험할 때 가속도계가 가장 유리하다는 결론을 내렸다[56]. 콘크리트는 항상 어느 정도 균열이 있기 때문에 스트레인 게이지가 균열의 영향을 감지하기 위해서는 부착위치를 잘 선정해야 한다. 그러나 가속도계는 균열 정도에 상관없이 빔의 광범위한 거동을 모니터링할 수 있다. 또한 가속도계 데이터는 차량과 교량의 동적 상호작용을 측정하는데 있어 유용하며, 차량 충돌계수도 산정할 수 있다.

2.2.7 광섬유 센서

광섬유 센서는 콘크리트구조물의 상태를 평가하는데 있어서 우수한 비파괴적인 방법으로 알려져 있다[57-63]. 광섬유를 이용한 장치는 콘크리

트구조물의 현장(in-situ) 건전성 모니터링, 진단, 제어에 상당한 주목을 받고 있다. 기존의 비파괴 진단 기술과는 대조적으로 광섬유 센서는 원격 측정을 통해 구조물의 미세한 상태변화를 감지할 수 있으며, 구조물과 일체화시켜 기계적 또는 환경적 요인으로 유발되는 콘크리트 열화의 개시와 진행과정을 모니터링할 수 있다.

Ansari는 광섬유 센서와 시멘트혼합물의 응용에 대한 기술동향을 소개하였다[64]. 자기 스트레인 모니터링시스템을 구성하기 위하여 구조물 내부에 센서를 매설하여 시스템의 건전 상태를 스스로 감지하고 사용 중 어떤 상황에서도 사용자에게 응답신호를 보낼 수 있도록 하였다. 매설된 센서는 극히 작기 때문에 구조물의 크기와 기계적 특성에 영향을 받지 않고 정확도와 분해능이 높은 정보를 제공할 수 있다. 광섬유 센서는 기존의 스트레인 측정 장치에 비하여 많은 장점이 있다. 즉 확실히 측정하고, 복합기술을 사용하여 1개의 광섬유로 다른 위치의 스트레인을 측정할 수 있으며, 대량 생산으로 생산단가가 낮고, 주 재질의 기계적 특성에 영향을 미치지 않고 구조물에 매설할 수 있다.

현재 광섬유 센서장치는 국부형, 복합형, 분포형 센서시스템이 개발되어 적용되고 있다. Fig. 2.5는 국부형 광섬유 센서의 개념도를 나타낸 것이다.

스마트구조물시스템의 비파괴 평가를 위해 장주기 격자(long-period grating ; 이하 LPG)에 기초한 광섬유 센서가 보고된 바 있다[65]. 표준 SMF-28 코닝 섬유로 가공된 LPG 센서는 철근 시편에 부착되어 0~35 kN의 하중을 원주 방향으로 받고, 센서의 성능은 광학분광분석기로 모니터링된다. 단주기 광섬유 Bragg 격자(short-period optical fiber Bragg grating ; 이하 FBG) 센서 또한 상기 상황 하에서 시험된 바 있다. LPG

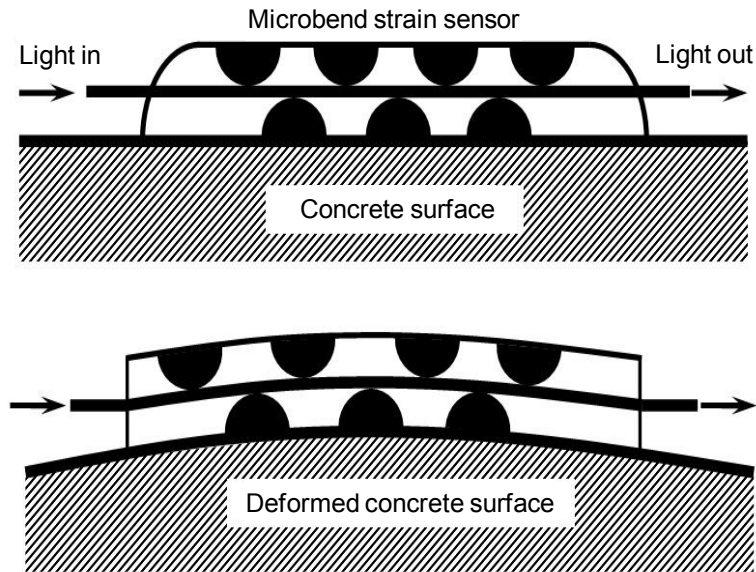


Fig. 2.5 Localized type fiber optic sensor[64]

와 FBG 양자의 성능은 신장계를 사용하여 측정된 스트레인과 일치되는 것을 보였다. FBG 센서는 분포형 센서응용분야에 주목을 받고 있으며, 구조물에 따른 스트레인분포를 공급하기 위하여 시간과 파장분할 기술의 사용에 역점을 두고 있다. 스트레인 측정값은 다중 센서로부터 얻어지며, 다중 센서는 철근과 결합되어 콘크리트에 부착된 복합재료내에 매설되어 있다. 광섬유 스트레인 게이지를 개발하는데 어려운 점은 온도와 스트레인의 상호의존성이다. 광섬유 자체의 열적 민감도와 주재료의 열팽창으로 인하여 광섬유의 출력이 변화할 때 구조물의 변형에 의한 스트레인의 변화로 오해하게 될 수 있기 때문이다. 이러한 상호의존성을 열적유도 걸보기 스트레인 또는 간단히 걸보기 스트레인이라고 한다. Davis 등은 시멘트 혼합물에 매설된 광섬유 센서의 열적유도 걸보기 스트레인을 평가하기 위한 시제품을 제작하고, 다수의 시멘트 주재료에 대

하여 매설 광섬유의 열적유도 스트레인 영향을 백색광 광섬유 Michelson 간섭계로 측정하였다[66]. Maaskant 등은 1997년도에 교량모니터링용으로 FBG 센서를 성공적으로 제작한 바 있다[67].

2.2.8 리본형 센서

부식모니터링뿐만 아니라 온도와 응력을 측정하기 위한 연자성체의 리본형 센서는 자기적인 호출신호에 응답하는 센서에 의하여 발생하는 고차 고조파(higher-order harmonics) 크기의 변화를 근본원리로 하였다. 이 센서는 물체에 관계없이 동작하므로 콘크리트나 플라스틱과 같은 비금속의 불투명한 구조물 내부에 견고하게 매설할 수 있고, 하나의 동일평면상에 있는 호출 코일과 감지 코일을 통하여 원격으로 모니터링된다. 센서의 상대 위치에 따른 영향은 고조파진폭비를 추적함으로써 제거할 수 있게 되므로 넓은 지역의 모니터링이 가능하다. 따라서 이 센서를 이용하여 콘크리트구조물내 온도와 응력 측정을 위한 장기 구조물 모니터링이 가능하다.

Ong와 Grimes는 새로운 센서기반은 응력과 온도에 대한 원격조회측정 능력이라고 기술하였다[68]. 연자성체 리본의 합금구성은 Fe, B, Si, C, Ni, Mo, Co이며, 두께는 대략 25~28 μm 이다. 이 센서는 직류전계를 발생하기 위한 직류전원공급장치와 자장을 발생시키는 함수발생기에 연결된 여자코일로 구성된다. 여자코일과 동일평면상에 있는 감지코일은 스펙트럼분석기를 사용하여 포착한 고조파크기와 함께 센서의 응답을 모니터링한다.

기계적으로 진동하는 자기탄성 센서와는 대조적으로 고조파 센서의 동작원리는 전자기를 이용하므로 콘크리트, 나무 또는 플라스틱 같은 고형

물에 매설할 수 있으며 콘크리트 내부의 온도와 합판의 응력 등을 모니터링할 수 있다. 이 센서는 20~90℃의 온도범위에서 선형적이고 가역적이며, 낮은 응력이 가해졌을 때는 가역적 반응을 나타내지만 그 이상이 되면 응력반응은 비가역적이 된다. 고조파 센서에 비가역적인 응력반응이 나타나면 구조물내부에 손상을 초래할 만큼 큰 응력이 가해졌는지를 알 수 있다. 고조파 센서는 염화물이온에 의해 표백 용해되면서 비가역적인 반응을 하기도 한다. 따라서 응력, 온도와 더불어 고조파 센서는 콘크리트 도로, 교량 등에 염화물이온의 위험수준을 알려주는 용도로도 사용할 수 있다. 이 센서는 비교적 단가가 낮기 때문에 필요에 따라 일회용으로 사용할 수도 있다.

2.2.9 Covercrete 센서

콘크리트표층부의 성능은 콘크리트구조물의 열화정도를 지배하는 주요 인자이다. 피복과 철근은 콘크리트를 직접적으로 파괴하거나 철근의 부식을 개시하는 부식인자에 대한 장벽역할을 한다. 여기서 내구성지수로서 Cover-zone 콘크리트(이하 Covercrete)의 수분, 가스 침투특성과 투수성, 흡수성, 확산이라는 사용되는데, 콘크리트의 투수성은 실험실 환경에서 많은 연구가 진행되어 왔으며 McCarter 등에 의해 다양한 시험방법이 개발되었다[69-72]. 그러나 이러한 기술이 현장에서 잘 적용되었는지는 알기 어렵다. 예를 들어 Covercrete의 전류와 이전 수분상태에 대한 초기 표면흡수성시험(initial surface absorptive property test ; ISAT)은 현장의 콘크리트에 직접 적용하기 불가능하기 때문이다. 반면에 실험실 시험은 개별 투수성능(확산계수, 투수성, 흡수성)을 측정할 수 있으나 여기에서도 실제로는 질량수송(mass transport)과 흐름과정(flow

process)은 동시에 일어날 수 있고, 그 주요 과정은 노출상태와 시간에 따라 달라질 수 있다.

Covercrete에 대한 모니터링은 저, 중, 고의 3단계 수준으로 넓게 정하며, 모니터링에 적당한 수준은 설계상태에서 최종 결정된다[73]. 예를 들어 열악한 환경조건에 있으면서 장기간의 설계수명과 주의를 요하는 구조물의 경우, 콘크리트 피복에 센서를 설치하는 것은 고 수준의 모니터링의 한 예이다. 왜냐하면 장기간에 걸쳐 측정을 해야 하므로 센서시스템의 장기 안정성은 매우 중요한 사항이기 때문이다. Fig. 2.6은 매설 Covercrete array 센서의 단면도로써 콘크리트 블록 내에 철근, 스테인리스 보조전극, Covercrete array의 위치를 나타내고 있다. 각 전극으로부터 연결된 케이블은 모두 방수 유리강화플라스틱(glass reinforced plastic ; GRP)상자 속에 단말 처리되어 있다. 이 센서는 콘크리트 표면

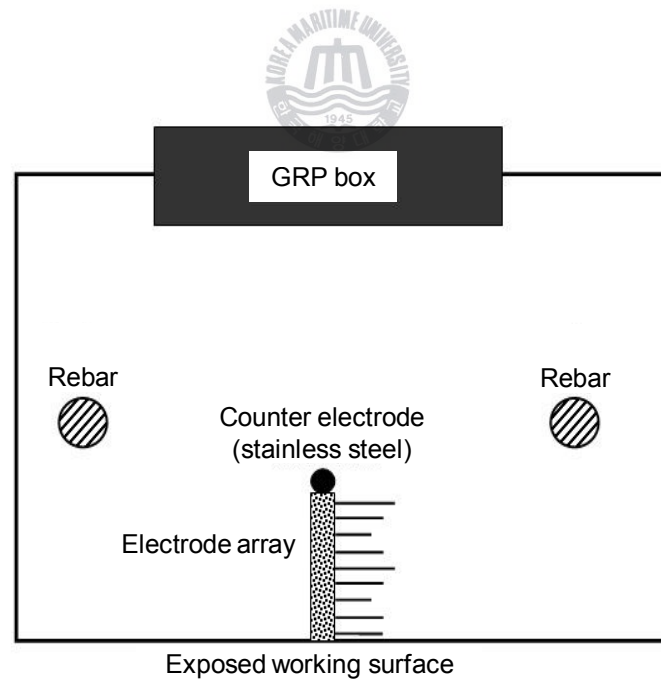


Fig. 2.6 Sectional view of covercrete array into the concrete[73]

에서 50 mm 깊이까지 5 mm 간격으로 콘크리트의 전도성을 측정할 수 있다. 또한 4개의 서미스터(thermistor)가 각 Array에 장착되어 있으므로 콘크리트피복의 온도분포를 측정할 수 있다. 따라서 Covercrete array 센서장치를 이용하여 콘크리트피복의 전기적 특성을 쉽게 측정할 수 있으며, 시멘트 미세구조(cement microstructure)와 환경사이의 상호관계를 나타내는 전기적 간이모델을 작성하여 내구성 지표로 사용할 수 있다.

2.2.10 습도 센서

수분은 콘크리트구조물의 철근을 부식시키는 기본인자로 잘 알려져 있으므로 부식모니터링용으로 습도 센서가 널리 사용되고 있다. 전통적으로 콘크리트의 수분함유량은 각 코어시편을 채취하여 깊이별로 측정하고 식 (2.2)에 의해 계산한다.



$$\text{Water content}(\%) = \frac{m_{\text{as received}} - m_{\text{dry}}}{m_{\text{saturated}} - m_{\text{dry}}} \times 100 \quad (2.2)$$

습도 센서에 대한 최초의 실험실 결과는 2000년도에 Babler 등[74]에 의해 보고되었으며, 다중 링 전극을 이용하여 습도분포와 침투깊이가 측정되었다. 콘크리트구조물용으로 사용될 수 있는 습도 센서로써 다중 링 전극 시스템은 저항성 프로브(resistance probe)나 용량성 프로브(capacitance probe)의 형태로 구성되어 있다. 저항성 프로브는 깊이별로 인접한 링들 사이의 교류저항을 측정하는 것이며, 측정된 저항값은 간접적으로 재료의 습도와 반비례관계에 있으므로 습도분포측정용으로

사용될 수 있다. 완전 습윤상태에 있는 센서는 모든 링에서 $k\Omega$ 단위의 일정한 저항값을 나타내며, 기후에 따라 콘크리트가 건조하게 되면 다중 링 전극에서 저항값이 상승하게 되는 원리를 이용한 것이다. 용량성 프로브는 콘크리트 표면과 철근층 위에 장착되며, 센서 장착깊이사이의 평균습도를 알려준다. 동작원리는 콘크리트 내에 미리 뚫어놓은 구멍 속에 용량성 프로브를 설치하여 공진주파수($f=1/(2\pi\sqrt{LC})$)를 측정하는 것이다. 콘크리트내의 습도가 감소하면 전극사이에 축적되는 전하량이 감소하여 커패시턴스도 감소하므로, 측정된 주파수는 콘크리트의 커패시턴스와 습도에 반비례하여 증가하게 된다. 따라서 용량성 프로브에서 시간에 따라 주파수가 증가하면 콘크리트가 건조과정에 있다는 것을 나타낸다.

2.2.11 반전지 센서

종래에 콘크리트구조물의 진단용으로 가장 많이 사용되고 있는 휴대용 포화황산동(Cu/CuSO_4) 기준전극은 측정지점의 콘크리트 표면에 쉽게 접촉시킬 수 있지만, 철근과 콘크리트 표면 사이에 있는 큰 저항경로, 접촉전위(junction potential)와 유동전위(streaming potential)의 존재, 전극팁 부위의 콘크리트 수분의 시간에 따른 급격한 변동, 전반적인 콘크리트 매질의 불균질성과 같은 여러 가지 요인으로 인한 오차 문제가 있다. 이 때문에 콘크리트 표면에서 전극을 수 mm 이동시키거나 콘크리트 표면의 일부가 벗겨질 경우 보통 100 mV 이상의 전위변화가 발생할 수 있다.

은/염화은(Ag/AgCl) 기준전극은 일반적으로 철근의 전위를 측정하기 위하여 콘크리트구조물에 사용되지만, 추운 날씨나 장기적 성능에 대한 전극의 안정성은 아직도 해결되지 못한 문제이다[75, 76]. 또한 흑연

(graphite)은 콘크리트에서 충분히 성능을 발휘하지만 열역학적으로 참 (true) 기준전극이 아니다[77]. 콘크리트 매설용 기준전극의 재료로는 아연(Zn), 혼합금속산화물(MMO)로 피복된 티타늄(Ti), 이산화망간(MnO₂) 이 보고되었다[78, 79].

이산화망간 기준전극은 다공성 시멘트의 바닥층, 전도성 알칼리성 슬러리의 가운데층, 상부의 이산화망간층으로 구성되어 있다. 전체 조립은 두꺼운 플라스틱이나 얇은 스테인리스스틸 커버 속에 밀봉되어 있다. 이산화망간 기준전극에 대한 초기의 연구는 고무적이었지만, 다양한 환경 조건하에서 매설형 전극으로써의 장기 안정성에 관한 연구는 아직 부족한 상태이다.

2.3 매설형 기준전극의 장단점

2.3.1 매설형 기준전극



콘크리트내 철근 부식의 감시·제어에는 안정된 전위를 확실히 측정하는 것이 필요하다. 매설형 기준전극들은 장기간에 걸쳐 철근콘크리트구조물의 부식모니터링과 콘크리트구조물의 전위제어형 음극방식에 매우 유용하게 사용될 수 있다. 실험실 시험과 현장노출 시험에서 이들 기준전극을 사용하면 실험실과 현장 작업에서 얻어진 데이터의 변환을 정확히 할 수 있다. 본질적으로 프리스트레스트 구조물의 경우 과방식이 미방식보다 더 위험하므로 정확한 전위측정을 필요로 한다. 또한 원격모니터링시스템의 사용이 증가함에 따라 장시간에 걸쳐 신뢰성 있고 안정된 성능을 발휘할 수 있는 기준전극이 요구되고 있다.

이상적인 매설형 전극은 철근표면에 근접시킬 수 있어야 하며, 매설형

전극이 갖추어야 될 요건은 다음과 같다. 즉 안정적이고, 콘크리트의 화학적, 열적 변화에 변하지 않아야 하며, 기후조건에 대한 내성이 있어야 하고, 최소한의 분극과 히스테리시스 효과로 측정전류를 통과시킬 수 있어야 한다. 또한 장기간 성능을 유지할 수 있어야 하며, 가격이 저렴하고 환경적으로 안전한 제작공정을 거쳐야 한다.

2.3.2 콘크리트 적용을 위한 기존 기준전극의 장단점

콘크리트의 부식감시 적용이 가능한 센서로는 종래의 포화황산동(Cu/CuSO_4) 기준전극, 수은을 이용한 포화카로멜($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) 기준전극, 수은/산화수은(Hg/HgO) 기준전극, 은/염화은(Ag/AgCl) 기준전극, 흑연(graphite), 납(Pb), 아연(Zn), 티타늄(Ti), 티타늄과 이리듐을 기초로 한 혼합금속산화물(MMO) 기준전극, 이산화망간(MnO_2) 기준전극이 있다.

상기 기준전극의 장단점은 다음과 같다.

(1) 포화황산동 기준전극(copper-copper sulfate electrode ; CSE)

- ① 장점 : 콘크리트용 기준전극으로 종래에 사용되었으며, 현장에서 전극 제작이 가능하다. 사용하기 쉽고 취급이 용이하다.
- ② 단점 : 매설형이 아니고 콘크리트 표면에서만 측정할 수 있다. 황산을 함유하고 수분함량에 따라 전위측정값이 변할 수 있다.

(2) 포화카로멜 기준전극(saturated calomel electrode ; SCE)

- ① 장점 : 상업용 기준전극으로 잘 알려진 전극이다. 사용하기 쉽고

취급이 용이하다.

- ② 단점 : 매설형이 아니고 유해성분인 수은과 부식을 촉진시키는 염화물을 함유하고 있다. 콘크리트와 같은 강알칼리성의 매체에 적합하지 않다.

(3) 은/염화은 기준전극(silver-silver chloride electrode ; SSCE)

- ① 장점 : 콘크리트용 기준전극으로 종래부터 사용되었으며, 상업적으로 이용 가능하고 안정성이 높은 전극이다. 가역성이 매우 양호하여 매설형으로 이용할 수 있고 할로젠이온의 감지에 적합하다.
- ② 단점 : 가격이 다소 비싸며 부식을 촉진시키는 염화물을 함유하고 있다. 장기간 성능이 양호하지 않으며 추운 기후에서 사용하기 곤란하고 자외선에 취약하다.

(4) 수은/산화수은 기준전극(mercury-mercurous sulfate electrode)

- ① 장점 : 안정도가 높은 전극이며 가역성이 양호하다. 액간전위차가 낮아 콘크리트용에 적합하다.
- ② 단점 : 매설형이 아니며 유해성분인 수은을 함유하고 있다. 현장적용용 전극 제작이 어렵다.

(5) 흑연(graphite) 기준전극

- ① 장점 : 상업적으로 이용 가능한 형태이며 안정성이 높은 전극이다.

콘크리트와 같은 알칼리성 매체에 적합하며 매설형으로 이용할 수 있다.

- ② 단점 : 열역학적으로 참 기준전극이 아니며 비교전위만을 나타낸다.

(6) 아연(Zn) 기준전극

- ① 장점 : 가역성이 양호하며 상업적으로 이용 가능하다. 알칼리성 매체에 적합하며 콘크리트 매설형으로 이용할 수 있다.
- ② 단점 : 그러나 염화물이 존재하는 알칼리성 매체에서의 안정성은 유지하지 못한다.

(7) 혼합금속산화물(MMO) 기준전극

- ① 장점 : 상업적으로 이용 가능하며 알칼리성 매체에 적합하다. 매설형으로 이용할 수 있으며 유해성분을 함유하지 않은 고체형 전극이다.
- ② 단점 : 가역성에 문제가 있으며, 금속산화물의 활성화처리에 비용이 많이 든다.

(8) 이산화망간(MnO_2) 기준전극

- ① 장점 : 수은, 염화물, 황산염을 함유하지 않은 전극이며 고체형이다. pH 5~14에 매우 적합하며 콘크리트 매설형으로 이용할 수 있다. 비용이 저가이며 안정성이 양호하다. 환경적으로 제작과정이 안전하며 제작과 취급이 용이하다. 어떤

방향으로든 반응이 가능하며 네른스트방정식(Nernst's equation)을 따른다. 자외선과 열에 대한 저항성도 있다.

② 단점 : 기술상 장기 데이터 부족으로 검증이 필요한 단계이다.

2.4 매설형 기준전극의 안정성 연구 진행방향

앞 절에서 기술한 기준전극 중에서 은/염화은 기준전극, 혼합금속산화물 기준전극, 알칼리성의 이산화망간 기준전극은 원격부식모니터링용의 매설형 기준전극으로써 적합하다고 알려져 있다. 은/염화은 기준전극은 콘크리트내 염화물농도를 측정하기위한 전기화학적 방법으로 잘 알려져 있다. 그러나 이 전극은 유효수명이 5~7년밖에 되지 않는다. 본질적으로 장수명의 염화물이온센서를 구성할 수 있는 후보로써 전용 고분자를 포함하는 대체 재료를 찾는 연구개발이 시도되고 있다. 혼합금속산화물 전극은 의사 기준전극(pseudo reference electrode)으로 고려되어 주로 단기간의 적용에만 사용되고 있다. 이산화망간 기준전극은 원격부식감시 적용에 있어서 가장 신뢰할 수 있고 최장기간의 수명을 가진 기준전극으로써 전기화학 분야에 잘 알려져 있다. 그런데 불행하게도 여러 가지 후조건하에서 이 센서의 사용수명은 보고된 것이 없다.

결론적으로 현재까지 콘크리트구조물의 열화과정을 예측하기 위해 주요 파라미터를 모니터링하는 시스템은 개발되었으나, 철근콘크리트구조물의 부식모니터링을 위한 매설형 기준전극은 개발 초기 단계로 신뢰성 확보 문제가 대두되었다. 이러한 관점에서 본 논문에서는 신뢰성 있는 콘크리트용 매설형 기준전극의 개발을 위하여 선택된 몇 가지 전극재료에 대해 콘크리트환경에서의 부식특성, 전위 안정성, 전기화학적 특성, 장기적 안정성에 대하여 연구하였다.

제 3 장 콘크리트 환경용액 중 아연, 흑연, MMO 및 MnO_2 기준전극의 부식특성 비교

3.1 서론

콘크리트구조물의 열화는 종종 발생되지만 완전히 없애기는 불가능하다. 따라서 콘크리트구조물의 내구성 확보와 능동적인 유지관리를 위하여 부식의 현장(in-situ) 모니터링 도입에 대한 강한 요구가 계속적으로 있어 왔다. 구조물에 매설된 센서는 구조물이 심하게 손상되기 전에 부식을 감지할 수 있어야 유지·보수의 비용을 줄일 수 있다. 따라서 매설형 기준전극을 기반으로 한 센서는 크기가 작고 취급이 쉬우며, 원격모니터링에 대한 적용가능성 때문에 주목받아 왔다. 최근에는 몇몇 저자에 의해 콘크리트구조물의 부식모니터링 및 내구성평가와 관련하여 다양한 센서의 기능과 역할에 대해 비교·검토되었으며[80], 콘크리트구조물에 사용되는 기준전극 연구도 보고된 바 있다[76-79, 81]. 원격모니터링기술 발전으로 인해 기준전극 성능은 신뢰성 확보와 함께 장기간 사용할 수 있는 내구성이 요구된다. 현재 사용되고 있는 콘크리트용 기준전극에는 몇 가지 해결할 과제가 있다. 보통 기준전극은 콘크리트 외부 표면에 쉽게 설치하여 전위 측정이 가능하나, 정확한 측정을 위해서는 매설형 기준전극을 철근 표면 가까이에 설치해야 한다. 액간전위차(liquid junction potential) 이론에 따르면, 콘크리트는 OH^- 이온을 포함하기 때문에 수은/산화수은(Hg/HgO)이 더 적합한 전위측정용 기준전극이 된다. 또한 수은/산화수은 기준전극은 알칼리성 전기화학적 전원(electrochemical power source)에서도 매우 우수한 기준전극이나 매설형으로 제

작하기 어려워 실제 현장의 콘크리트내에 이 기준전극을 설치한다는 것은 불가능하다. 따라서 일반적으로 모든 실험실에서는 알칼리성 조건에 적합하고 사용이 쉬운 포화카로멜 기준전극(SCE)이 주로 사용되고 있다. 은/염화은 기준전극(SSCE)은 대체로 콘크리트구조물의 철근 전위를 측정하는데 이용되고 있는데, 이들의 저온 안정성과 장기간 성능은 명확하지 않다고 보고된 바 있다[40, 82, 83]. Rogulski 등은 금 전극에서 이산화망간의 전기화학 거동에 대해 보고하였으며[84], MnO_2 가 습도 센서로 사용되기도 하였다[85]. 모든 전극은 현장에 사용될 때 각각의 장단점을 가지고 있다. 특히 콘크리트구조물에 대해서는 무수은, 무염화물, 무황산 기준전극을 개발하는 것이 필요하였다. 콘크리트구조물의 부식모니터링에 대해 각종 전기화학적 기술을 이용한 연구가 보고되고 있다[21-25, 86].

본 연구는 콘크리트구조물의 매설형 기준전극으로써 사용 가능한 재료에 대한 표준화의 일환으로 수행되었다. 무수은, 무염화물, 무황산으로 제작된 재료 중에서 콘크리트환경에 적합할 것으로 예상되는 아연, 흑연, MMO, MnO_2 기준전극에 대해 염화물 존재 하의 콘크리트 환경용액과 콘크리트중성화 모사용액에서 부식 특성을 연구하였다. 특히 콘크리트환경에서 염화물 존재 유무에 따른 이들 기준전극의 안정성을 중점적으로 연구하였다.

3.2 실험 방법

3.2.1 시험 재료

(1) 기준전극

아연과 흑연 기준전극은 상업용의 순도 99.999%이며, 각각 직경 0.8 cm와 0.6 cm인 원봉형 재료를 구입하여 길이 5 cm로 가공하였다. MMO 기준전극은 콘크리트 전기방식용 외부전원식 양극으로 사용되는 직경 0.65 cm인 원봉을 길이 5 cm로 가공하여 사용하였다. MMO 전극은 티타늄(Ti) 모재에 전기화학적 증착공정을 이용한 이리듐 코팅된 제품을 사용하였다 [87]. 이 기술은 Ti 표면에 제조사의 독점공정으로 혼합금속산화물을 열분해하여 코팅한 것이다. 코팅재료는 주로 IrO_x 이고, Ru, Ta, Si의 금속산화물이 소량 포함되어 있으며, Ti/(IrO_x + 소량 금속산화물)의 코팅에는 이소프로판올($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$)에 용해된 질산염 전구물질혼합물(nitrate precursor mixtures)이 사용되었다. 제작과정은 Ti 모재를 모래분사(sand blasting)로 표면처리한 후 이소프로판올에서 유지분을 제거하고 끓는 옥살산($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) 용액에 넣어, Ti 모재에 전구물질 용액을 바르고 550 °C에서 하소(calcine)하고, 원하는 코팅두께가 얻어질 때까지 이러한 과정이 반복된 후 최종적으로 고온 열처리되었다.

MnO_2 기준전극은 Fig. 3.1과 같이 자체 제작하였으며, 그 구조는 바닥층의 다공성 수화시멘트 풀과 가운데층의 전도성 알칼리 슬러리(동일비의 $\text{NaOH} + \text{KOH} + \text{CaO}$, pH 13.5), 상층의 분말형 MnO_2 인 세 부분으로 구성되었다. 이들은 내경 1.66 cm의 PVC 파이프에 넣어 밀봉하였으며, 상층에 흑연봉을 삽입하여 전기적으로 연결하였다.

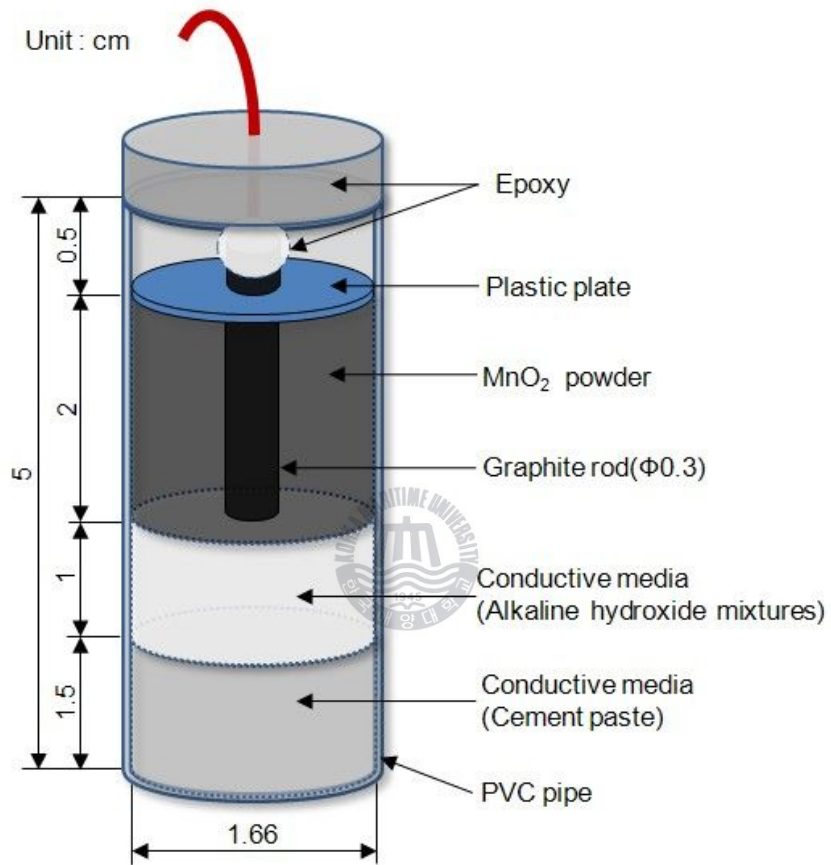


Fig. 3.1 A structure of MnO_2 reference electrode

모든 기준전극은 콘크리트 매설형을 목적으로 제작하였으며, 실험에 병용된 기준전극은 Fig. 3.2와 같다.

(2) 시험용액

Table 3.1과 같이 6종류의 pH 시험용액을 조성하였다. 시험용액 A(pH 4), B(pH 7), C(pH 10)는 콘크리트중성화 모사용액으로써 한국산업규격 [88-90]을 참고하여 조성하였으며, 시험용액 D(pH 12.5), E(pH 13), F(pH 13.5)는 콘크리트 환경용액으로 조성하였다.

시험용액 A(pH 4)는 0.05 M 프탈산수소칼륨($\text{KOOOC}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$)을 증류수에 용해시켰으며, 시험용액 B(pH 7)는 0.05 M의 제삼인산칼륨(K_3PO_4)과 수산화나트륨(NaOH)을 증류수에 용해시켰다. 그리고 시험용액 C(pH 10)는 0.05 M의 탄산칼륨(K_2CO_3), 붕산칼륨(KBO_2), 수산화칼륨(KOH)을 증류수에 용해시켰다.

시험용액 D(pH 12.5)의 포화수산화칼슘용액(Sat. CaO)은 탄산염을 제거하기 위하여 고온 가열한 산화칼슘(CaO) 분말을 증류수에 포화되도록 용해시켰다. 시험용액 E(pH 13)의 시멘트추출액(CS)은 Table 3.2의 보통포틀랜드시멘트(ordinary portland cement ; OPC)[91] 100 mg을 증류수 200 ml에 용해시키고 1시간 동안 혼합한 후 여과하여 시멘트추출액을 조성하였다. 시험용액 F(pH 13.5)의 인공 콘크리트 공극액(CPS)은 1리터의 포화수산화칼슘용액(Sat. CaO)에 0.185 M 수산화나트륨(NaOH)과 0.65 M 수산화칼륨(KOH)을 혼합하였다.

시험용액의 pH는 휴대용 pH 미터(Model 76P, ISTEK)로 측정하였으며, 이때 정밀도는 pH 측정값 ± 0.002 이었다.

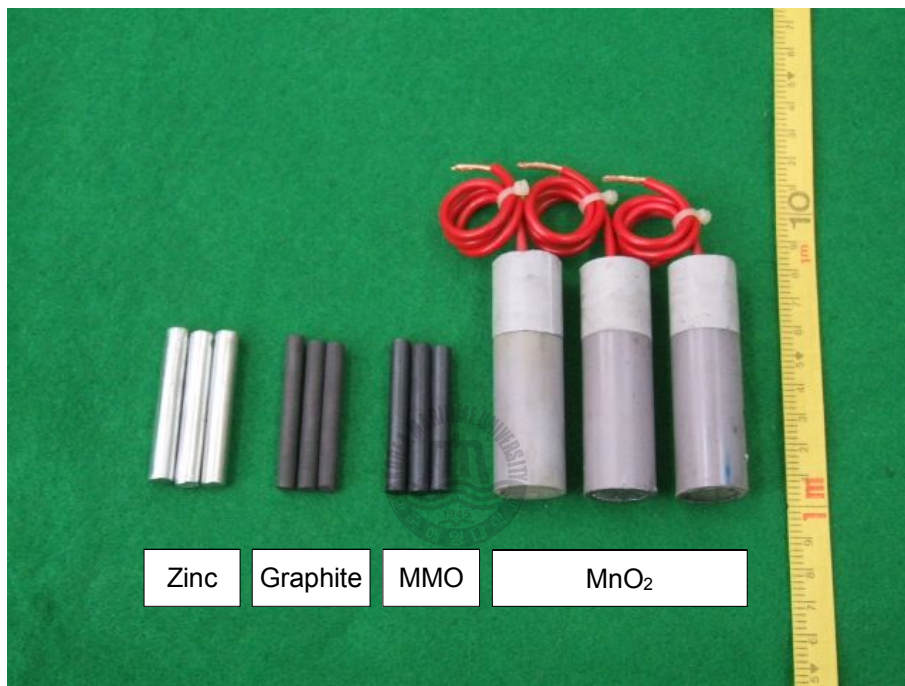


Fig. 3.2 Reference electrode specimens for experiments

Table 3.1 Constituents of solutions used

Solution	Constituents	pH
A	0.05 M potassium biphthalate($\text{KOO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$)	4
B	0.05 M of potassium phosphate(K_3PO_4) and sodium hydroxide(NaOH)	7
C	0.05 M of potassium carbonate(K_2CO_3) and potassium borate(KBO_2) and potassium hydroxide(KOH)	10
D	Saturated calcium hydroxide(Sat. CaO)	12.5
E	Cement solution(CS)	13
F	Synthetic concrete pore solution(CPS)	13.5

Table 3.2 Composition of ordinary portland cement(OPC)

Constituents	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	LOI	other
Wt%	63.8	21.8	5.1	3.0	1.7	2.0	0.8	0.1

3.2.2 실험 방법

(1) 중량감소 측정

기준전극의 중량감소는 시험용액 250 ml가 담긴 투명 플라스틱 비커 내에서 아연, 흑연, MMO 기준전극 당 3개의 시료를 실험하였다. 시험용액은 Table 3.1의 6종류이며, 염화물이 포함되지 않은 것과 30,000 ppm의 염화물이 포함된 두 그룹에 대하여 총 180일 동안 중량감소 실험을 하였다. 실험기간 동안 일정한 pH를 유지하기 위하여 성분 첨가 또는 용액 교환을 실시하였다. 중량감소는 침지 전·후에 시료를 증류수로 세척하고 건조로(40 °C)에서 24시간 건조 후 전자저울(Explorer 4-digit, OHAUS)을 이용하여 측정하였다. 또한 시험편의 부식상태를 확인하기 위하여 중량감소 실험기간 동안 기준전극을 시험용액으로부터 꺼내어 표면상태를 육안으로 관찰하였다.



(2) 전위 안정성

전위 안정성은 콘크리트에 침투한 염화물이온이 적은 범위에서 해수 범위까지 실험하기 위하여 5,000 ~ 30,000 ppm 농도의 염화물이 포함된 6종류의 시험용액에서 아연, 흑연, MMO, MnO₂ 기준전극에 대해 조사하였다. 기준전극 시험편을 시험용액에 담근 뒤, 포화카로멜 기준전극(SCE)과 디지털전압계(입력저항 : 20 MΩ)를 이용하여 개로전위(open circuit potential ; OCP)를 주기적으로 모니터링하였다. 전위 안정성은 180일의 노출기간 동안 상온(25±1 °C)에서 실험하였으며, 각 용액 당 3개 시료의 전위를 측정하여 180일의 평균값을 구하였다.

(3) 동전위분극(potentiodynamic polarization) 특성

Fig. 3.3은 동전위분극특성 실험장치의 개요도를 나타낸 것이다. 동전위분극특성 실험은 보편적인 3-전극 시스템을 이용하였다. 작동전극은 제작된 시험편 기준전극을 사용하였으며, 백금(박편)과 포화카로멜 기준전극(SCE)을 각각 보조전극과 기준전극으로 사용하였다. 보조전극의 면적은 작동전극이 균등 전계를 형성하도록 작동전극의 면적보다 충분히 크게 하였다. 동전위분극특성 실험은 염화물이 포함되지 않은 것과 3% (30,000 ppm)의 염화물이 포함된 두 그룹에 대하여 콘크리트 환경용액 (pH 12.5, pH 13, pH 13.5)에서 수행하였다. 실험기간 동안 용액의 농도 분극을 최소화하기 위해 자석교반기를 이용하여 지속적으로 교반하였다. 음극분극곡선과 양극분극곡선 모두 정전위측정장치(1480 Multistat, Solartron)와 컴퓨터로 구성된 시스템을 이용해 동전위법으로 측정하였다. 이때 전위주사속도(potential sweep rate)는 1 mV/s이었으며, 실험 온도는 25 ± 1 °C이었다.

(4) 임피던스 거동

동전위분극특성 실험과 동일한 실험 구성을 임피던스 측정에 이용하였다. 임피던스 측정은 정전위측정장치(1480 Multistat, Solartron)와 주파수응답분석기(1255-B frequency response analyzer, Solartron)와 컴퓨터로 구성된 시스템을 이용하였다. 임피던스 측정주파수범위는 0.01 Hz ~ 1 MHz이었으며, 실험결과는 Nyquist 그래프를 이용하여 분석하였다.

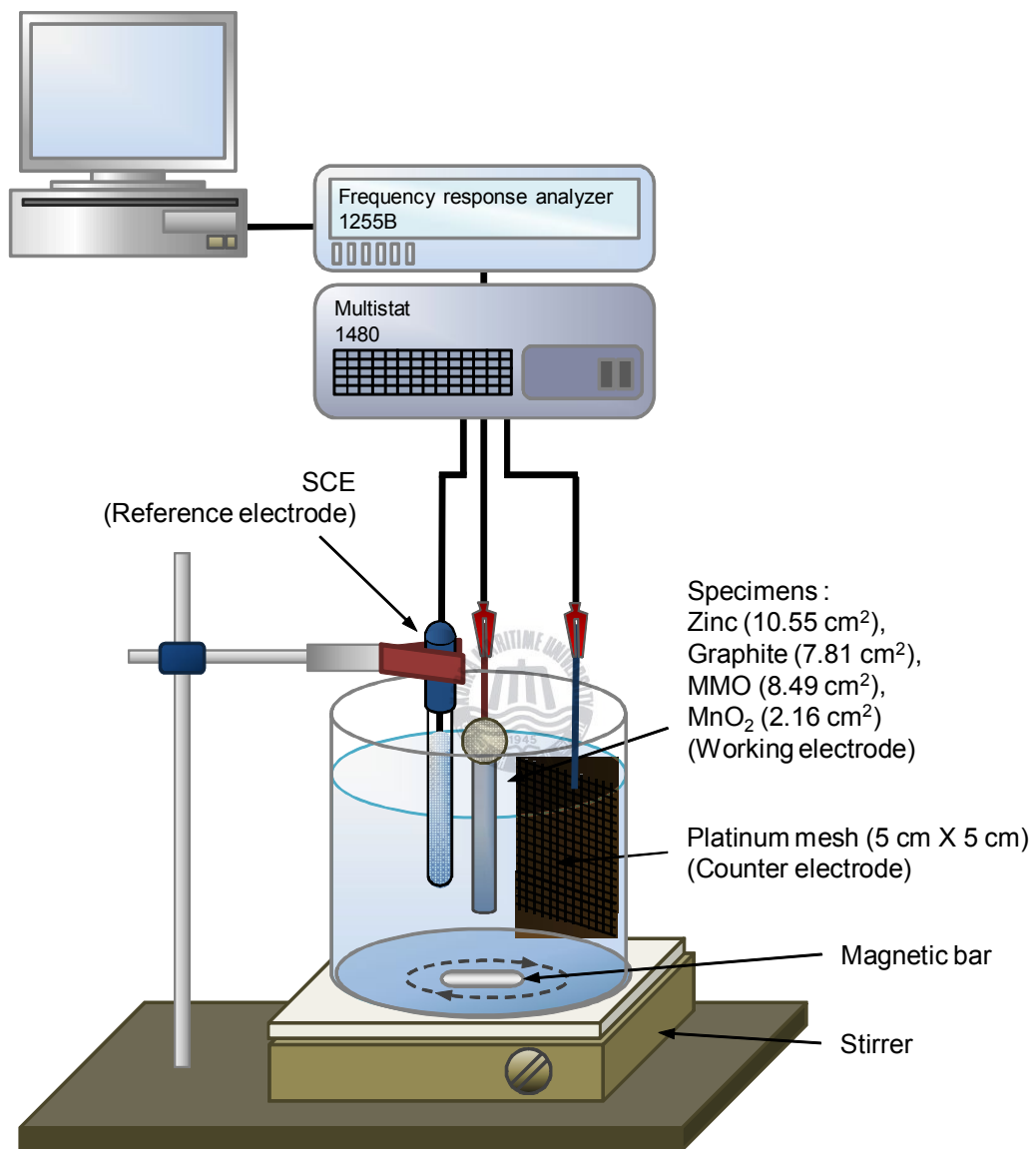


Fig. 3.3 Schematic diagram of experimental apparatus for potentiodynamic polarization tests

3.3 실험 결과 및 고찰

3.3.1 중량감소 측정

Table 3.3은 염화물존재 유무에 따른 6종류의 시험용액에서 아연, 흑연, MMO 기준전극에 대한 중량감소 측정결과와 부식률을 나타낸 것이다. 중량감소법에 의한 부식률 계산은 식 (3.1)을 적용하였다[92].

$$\begin{aligned} \text{mpy} &= \frac{534 \cdot W(\text{mg})}{D(\text{g/cm}^3) \cdot A(\text{in}^2) \cdot T(\text{h})} \\ \mu\text{m/yr} &= \frac{87,600 \cdot W(\text{mg})}{D(\text{g/cm}^3) \cdot A(\text{cm}^2) \cdot T(\text{h})} \end{aligned} \quad (3.1)$$

여기서, $W(\text{mg})$ 는 중량감소, $D(\text{g/cm}^3)$ 는 밀도, $A(\text{in}^2$ 또는 $\text{cm}^2)$ 는 면적, $T(\text{h})$ 는 시간이다. 식 (3.1)에서 아연, 흑연, MMO(이리듐)의 밀도는 각각 7.13 g/cm^3 , 2.25 g/cm^3 , 22.5 g/cm^3 을 적용하였으며[93], 면적은 각각 13.56 cm^2 , 9.99 cm^2 , 10.21 cm^2 를 적용하였다.

아연 기준전극은 염화물이 없는 환경에서 시험용액 A(pH 4), B(pH 7), F(pH 13.5)에서는 표면에 흰색 부식생성물이 관찰되었으며, 중량은 감소되었다. 산출된 부식률은 각각 $391.57 \mu\text{m/yr}$, $12.07 \mu\text{m/yr}$, $162.84 \mu\text{m/yr}$ 이었다. 한편 시험용액 C(pH 10), D(pH 12.5), E(pH 13)에서는 표면에 안정된 박막이 관찰되면서 중량이 증가되었다. 특히 시험용액 A(pH 4)와 F(pH 13.5)에서 부식률이 큰 경향을 나타낸 이유에 대해 고찰해보면, pH 영향에 따른 아연의 부식률 특성은 Fig. 3.4와 같이 pH 6 ~ 12의 수용액에서 아연 표면에 부식생성물이 형성되어 부식률이 낮으며, pH 6 이하 또는 pH 12 이상에서는 부식률이 증가하는 양쪽성 금속(amphoteric metal)

Table 3.3 Weight loss and corrosion rate data for zinc, graphite and MMO electrodes in various pH solutions with and without chloride (180 days of exposure)

System	pH	Without chloride			With chloride (30,000 ppm)		
		Weight loss (g)	Weight gain (g)	Corrosion rate ($\mu\text{m}/\text{yr}$)	Weight loss (g)	Weight gain (g)	Corrosion rate ($\mu\text{m}/\text{yr}$)
Zinc							
A	4	1.8684	-	391.57	2.2272	-	466.76
B	7	0.0576	-	12.07	0.3906	-	81.86
C	10	-	0.0024	-	0.5076	-	106.38
D	12.5	-	0.0540	-	0.4260	-	89.28
E	13	-	0.1014	-	1.9398	-	406.53
F	13.5	0.7770	-	162.84	2.5308	-	530.39
Graphite							
A	4	0.1080	-	97.48	0.0390	-	35.20
B	7	0.0564	-	50.90	0.0162	-	14.62
C	10	0.0636	-	57.40	0.0498	-	44.95
D	12.5	-	0.1494	-	-	0.0996	-
E	13	-	0.2958	-	-	0.1830	-
F	13.5	-	0.2178	-	-	0.0438	-
MMO							
A	4	0.0016	-	0.14	0.0044	-	0.39
B	7	0.0015	-	0.13	0.0027	-	0.24
C	10	0.0013	-	0.11	0.0026	-	0.23
D	12.5	-	0.0325	-	-	0.0085	-
E	13	-	0.0303	-	-	0.0091	-
F	13.5	-	0.0249	-	-	0.0053	-

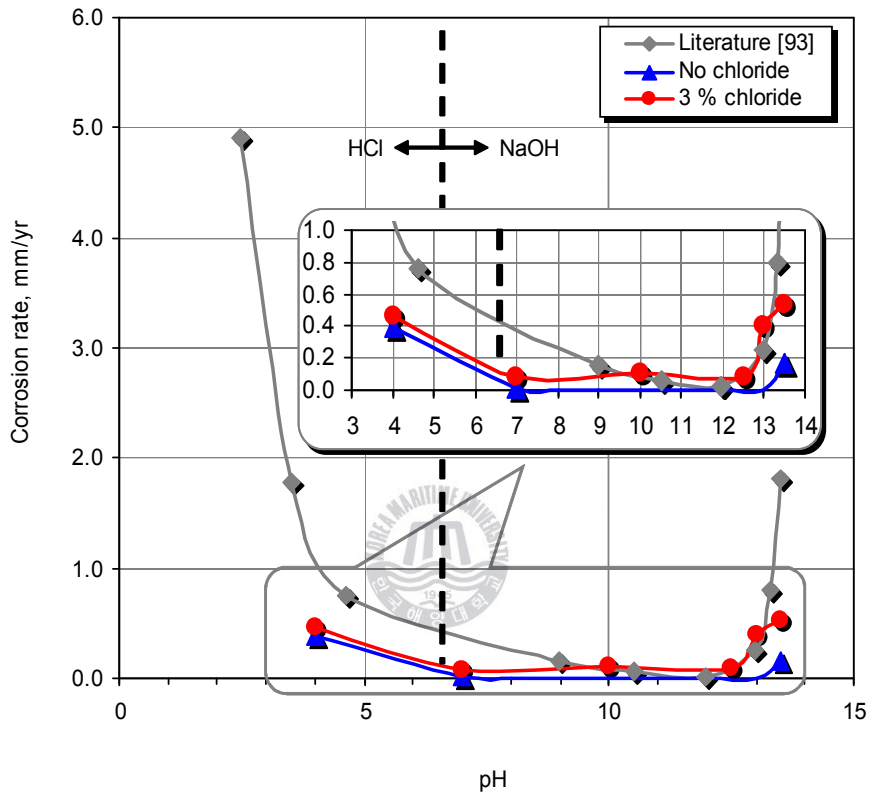


Fig. 3.4 Effect of pH on the corrosion of zinc[93]

으로 보고되어 있다[94]. 본 실험의 중량감소 측정결과도 이와 유사한 경향이 나타났으며, 콘크리트환경에서는 비교적 내식성이 양호한 것으로 관찰되었다. 30,000 ppm의 염화물 존재 하에서 아연 기준전극은 모든 용액에서 표면의 용해가 관찰되면서 중량이 감소되는 경향이 있었으며, 염화물 존재 하에서 더 빠르게 부식되는 것을 알 수 있었다. 시험용액 A(pH 4), E(pH 13), F(pH 13.5)에서 부식률이 상대적으로 컸으며, 시험용액 F(pH 13.5)에서의 부식률이 $530.39 \mu\text{m}/\text{yr}$ 로 가장 크게 나타난 것을 알 수 있었다.

흑연 기준전극은 염화물이 없는 환경에서는 시험용액 A(pH 4), B(pH 7), C(pH 10)에서 중량이 감소되었으며, 부식률은 각각 $97.48 \mu\text{m}/\text{yr}$, $50.90 \mu\text{m}/\text{yr}$, $57.40 \mu\text{m}/\text{yr}$ 로 나타났다. 시험용액 D(pH 12.5), E(pH 13), F(pH 13.5)에서는 표면에 박막이 관찰되면서 중량이 증가되었다. 30,000 ppm의 염화물 존재 하에서 흑연 기준전극은 시험용액 A(pH 4), B(pH 7), C(pH 10)에서 중량이 감소되어 부식률이 각각 $35.20 \mu\text{m}/\text{yr}$, $14.62 \mu\text{m}/\text{yr}$, $44.95 \mu\text{m}/\text{yr}$ 로 염화물이 없는 환경보다 부식률이 낮게 나타났으며, 시험용액 D(pH 12.5), E(pH 13), F(pH 13.5)에서는 염화물 존재 하에서도 중량이 증가되었다. 문헌[95, 96]에 의하면 흑연은 중성과 알칼리성용액에서 불활성이고 산성용액에서 이산화탄소(CO_2) 발생과 함께 부식이 발생되며, 또한 산성용액은 수소이온의 높은 전도도로 인하여 흑연의 산화피막을 용해시키므로 부식률이 중성의 염화나트륨용액보다 1차수 높다고 보고된 바 있다. 따라서 흑연 기준전극이 콘크리트 환경용액에서 중량이 증가되는 것은 용액으로부터 부식을 억제시키는 물질들이 기준전극표면에 흡착되었기 때문으로 사료된다.

MMO 기준전극은 염화물이 없는 시험용액 A(pH 4), B(pH 7), C(pH 10)에

서 부식률은 각각 $0.14 \mu\text{m}/\text{yr}$, $0.13 \mu\text{m}/\text{yr}$, $0.11 \mu\text{m}/\text{yr}$ 로써 거의 무시할 정도로 나타났다. 한편 시험용액 D(pH 12.5), E(pH 13), F(pH 13.5)에서는 표면에 안정된 박막이 관찰되었으며, 부식생성물이나 코팅 변형은 관찰되지 않고 중량이 미량이나마 증가되었다. 30,000 ppm의 염화물 존재 하에서 MMO 기준전극은 염화물이 없는 환경과 유사한 경향을 나타냈다. 시험용액 A(pH 4), B(pH 7), C(pH 10)에서 부식률은 각각 $0.39 \mu\text{m}/\text{yr}$, $0.24 \mu\text{m}/\text{yr}$, $0.23 \mu\text{m}/\text{yr}$ 로 나타났으나 매우 미미하였다. 시험용액 D(pH 12.5), E(pH 13), F(pH 13.5)에서는 중량이 미소하게 증가되었다. 따라서 MMO 기준전극은 염화물 존재 유무에 관계없이 모든 용액에서 양호한 화학적 성능을 나타냈다.

3.3.2 전위 안정성

아연, 흑연, MMO, MnO_2 기준전극의 전위 안정성을 6종류의 시험용액에서 5,000 ~ 30,000 ppm의 염화물농도에 따라 180일의 노출기간 동안 모니터링하였다.

(1) 아연 기준전극의 전위 안정성

Fig. 3.5는 6종류의 pH 시험용액에서 아연 기준전극에 대한 전위와 염화물농도의 관계를 나타낸 그래프이다. 염화물 존재 하에서 아연 기준전극의 전위는 시험용액 F(pH 13.5)에서 $-1,382 \text{ mV}/\text{SCE}$ 보다 낮은 전위가 측정되었으며, 나머지 5종류 시험용액(A, B, C, D, E)에서 $-1,180 \text{ mV}/\text{SCE}$ 보다 높은 전위가 측정되었다. 전위변동폭은 시험용액 C(pH 10)에서 45 mV 로 가장 적게 나타났으며, 시험용액 D(pH 12.5)에서 124 mV 로 가

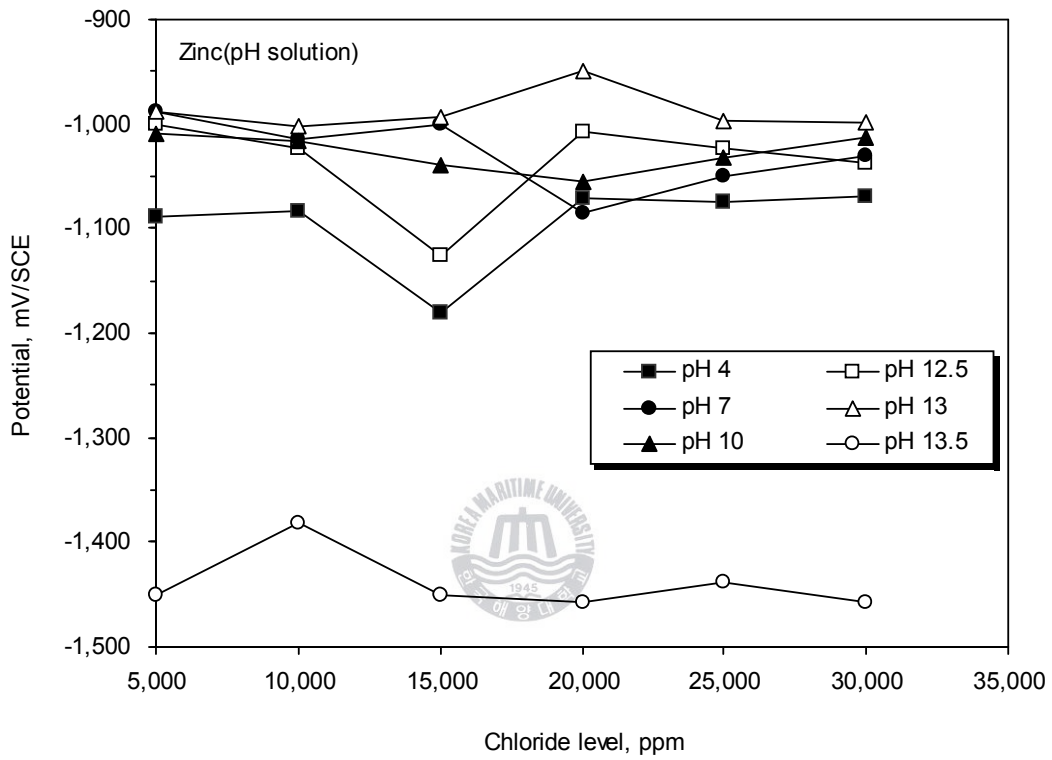


Fig. 3.5 Relation between potential and chloride concentration for zinc electrode with various pH solutions

장 크게 나타났다.

Fig. 3.6은 아연-물 시스템의 전위-pH도(pourbaix diagram)를 나타낸 것이다[97]. Fig. 3.5에서 아연 기준전극의 시험용액과 염화물농도별 측정전위의 평균값과 변동폭을 표준수소 기준전극(standard hydrogen reference electrode ; SHE)기준으로 환산(포화카로멜 기준전극 측정값 + 241mV)하여 Fig. 3.6에 함께 나타내었다. 시험용액 A(pH 4)와 B(pH 7)에서는 측정전위값이 부식(corrosion)영역에 있으며, 아연의 산화반응($Zn = Zn^{2+} + 2e^{-}$)과 염화물의 영향으로 부식이 촉진 될 것으로 사료된다. 시험용액 C(pH 10), D(pH 12.5), E(pH 13)에서는 측정전위값이 부동태(passivation)영역의 낮은 전위값을 나타내었는데, 아연의 산화반응($Zn + 2H_2O = HZnO_2^{-} + 3H^{+} + 2e^{-}$, $HZnO_2^{-}$; bizincate ion)으로 표면에 생성되는 다공질의 강한 흡착력을 가진 아연산염($HZnO_2^{-}$)이 염화물의 영향으로 부동태피막 형성을 방해받거나 파괴되어 부식이 진행될 것으로 사료된다. 시험용액 F(pH 13.5)에서는 부식영역에서 낮은 전위값을 나타내었는데, 아연의 산화반응($Zn + 2H_2O = ZnO_2^{2-} + 4H^{+} + 2e^{-}$, ZnO_2^{2-} ; zincate ion)으로 표면에 생성되는 다공질의 약한 흡착력을 가진 아연산염(ZnO_2^{2-})이 염화물의 영향으로 부동태피막이 형성되지 못하여 부식이 진행될 것으로 사료된다. 따라서 염화물 존재 하에서는 염화물이 아연의 부식을 촉진하거나 부동태피막 형성 방해와 파괴로 인하여 전위의 변동이 심한 것으로 나타났으므로 아연 기준전극은 염화물 존재 하에서는 기준전극으로서 부적합하다고 사료된다.

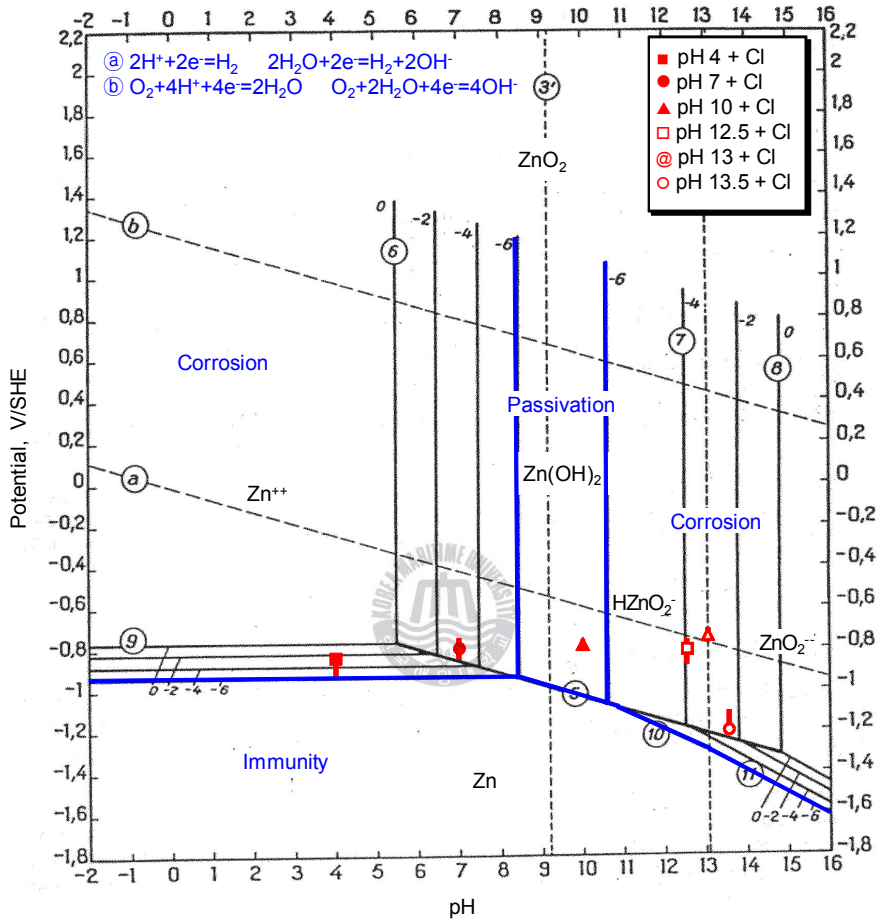


Fig. 3.6 Potential-pH equilibrium diagram for the system zinc-water, at 25 °C

(2) 흑연 기준전극의 전위 안정성

Fig. 3.7은 6종류의 pH 용액에서 흑연 기준전극에 대한 전위와 염화물 농도의 관계를 나타낸 그래프이다. 염화물 존재 하에서 흑연 기준전극의 전위는 시험용액 A(pH 4)에서 최대 -65 mV/SCE , D(pH 12.5)에서 최소 -320 mV/SCE 로 산성용액에서 높고 알칼리성용액에서 낮은 경향을 나타내었다. 전위변동폭은 시험용액 D(pH 12.5)에서 최소 20 mV , A(pH 4)에서 최대 74 mV 이었다. 또한 염화물농도별로 특정한 경향은 나타나지 않았으나 콘크리트 환경용액에서 비교적 안정된 전위가 관찰되었다.

Fig. 3.8은 탄소(흑연)-물 시스템의 전위-pH도를 나타낸 것이며, Fig. 3.7에서 흑연 기준전극의 시험용액별 염화물농도에 따른 측정전위 평균값과 변동폭을 표준수소 기준전극 기준으로 나타내었다. 시험용액 A(pH 4)에서는 측정전위값이 부식영역에 있으며, 흑연의 산화반응($\text{C} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$, H_2CO_3 ; carbonic acid)으로 부식이 진행된 것으로 사료된다. 시험용액 B(pH 7)와 C(pH 10)에서는 측정전위값이 부식영역에 있으며, 흑연의 산화반응($\text{C} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^-$, HCO_3^- ; bicarbonate ion)으로 부식될 것으로 사료된다. 한편 시험용액 D(pH 12.5), E(pH 13), F(pH 13.5)에서는 측정전위값이 부식영역에 있으나, 흑연의 산화반응($\text{C} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^-$, CO_3^{2-} ; carbonate ion)으로 생성된 탄산이온(CO_3^{2-})이 시험용액속의 칼슘이온(Ca^{2+})과 결합하여 흑연 표면에 탄산칼슘(CaCO_3)이 부동태피막으로 석출되며, 이 부동태피막은 염화물의 영향으로 일부 파괴되지만 전반적인 부식진행을 억제하는 것으로 사료된다. 따라서 흑연 기준전극은 콘크리트 환경용액에서 염화물이 있어도 전위가 비교적 안정되는 경향이 있으므로 기준전극으로 적용이 가능하다고 사료된다.

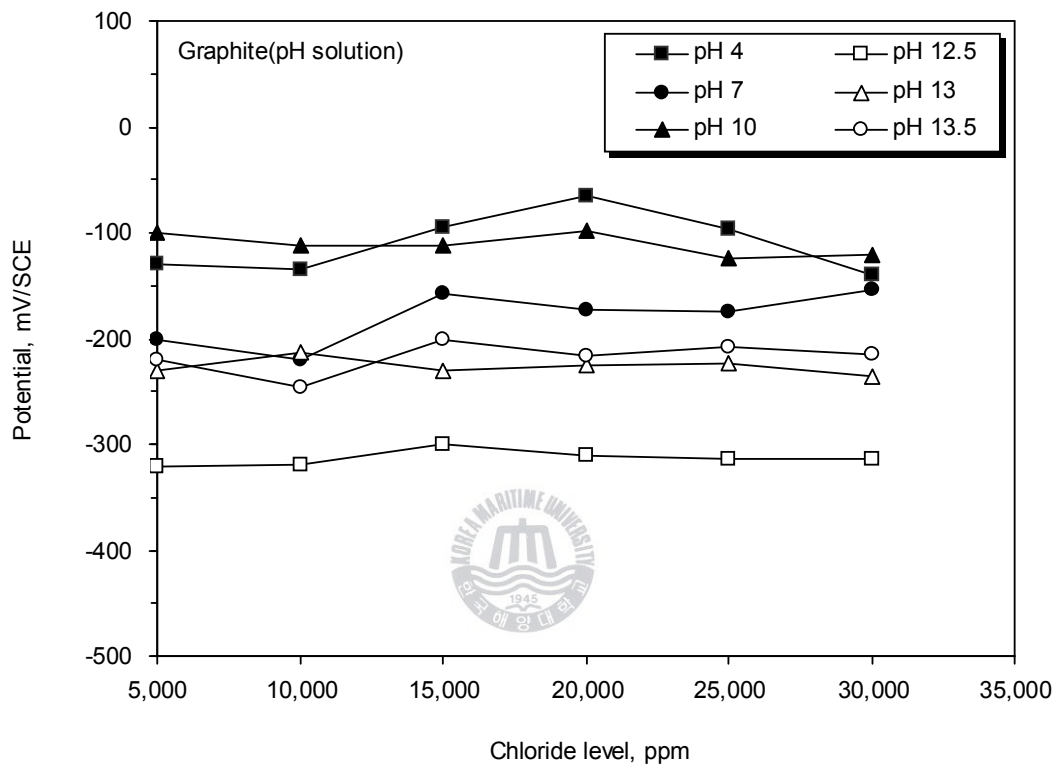


Fig. 3.7 Relation between potential and chloride concentration for graphite electrode with various pH solutions

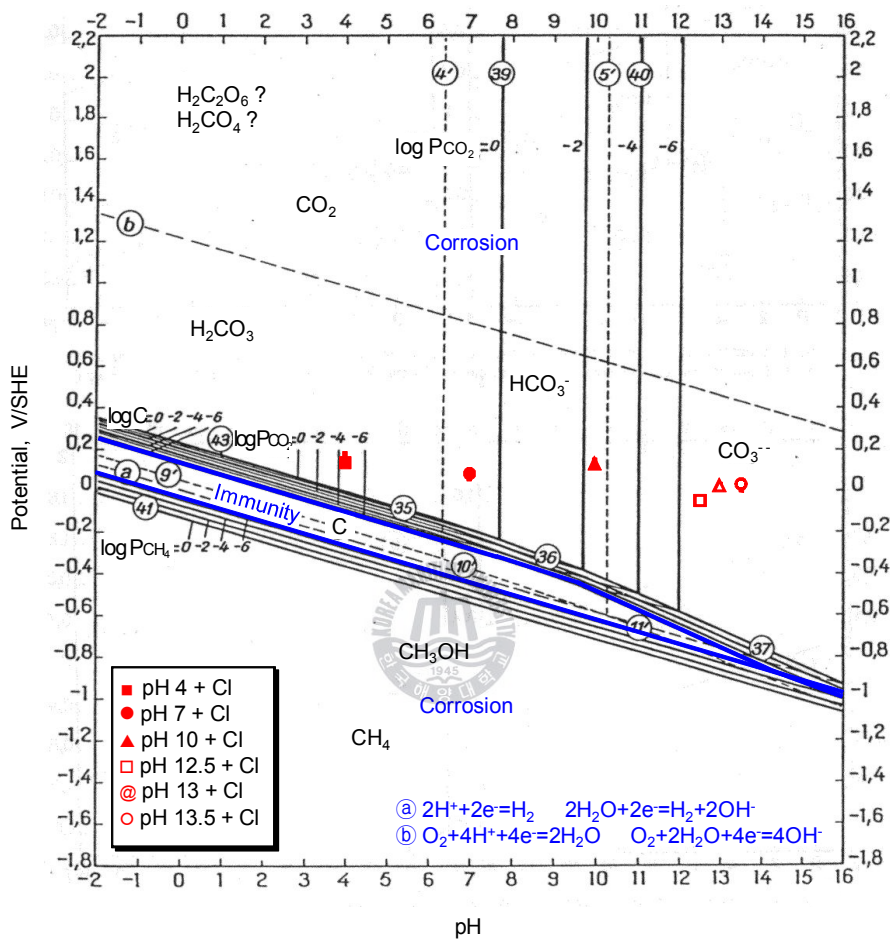


Fig. 3.8 Potential-pH equilibrium diagram for the system graphite-water, at 25 °C

(3) MMO 기준전극의 전위 안정성

Fig. 3.9는 6종류의 pH 용액에서 MMO 기준전극에 대한 전위와 염화물 농도의 관계를 나타낸 그래프이다. 염화물 존재 하의 MMO 기준전극은 시험용액 A(pH 4)에서 최대 387 mV/SCE, F(pH 13.5)에서 최소 -226 mV/SCE로 pH가 낮을수록 전위가 높아지는 경향이 관찰되었다. 전위변동폭은 시험용액 D(pH 12.5)에서 최소 22 mV, B(pH 7)에서 최대 130 mV로 나타났다. MMO 기준전극은 콘크리트 환경용액에서 더 안정된 전위가 관찰되었다.

Fig. 3.10은 MMO 기준전극 표면에 이리듐산화물 코팅을 고려한 이리듐-물 시스템의 전위-pH도이다. Fig. 3.9에서 MMO 기준전극의 시험용액과 염화물농도별 측정전위의 평균값과 변동폭을 표준수소 기준전극 기준으로 나타내었다. 시험용액 A(pH 4), D(pH 12.5), E(pH 13), F(pH 13.5)에서는 측정전위값이 불활성(immunity)영역에 있으며, 이리듐산화물의 환원반응($\text{IrO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Ir} + 2\text{H}_2\text{O}$)으로 안정할 것으로 사료된다. 시험용액 B(pH 7)와 C(pH 10)에서는 측정전위값이 부동태영역에 있으며, MMO 기준전극이 이리듐산화물에 의해 부동태상태에 있다고 사료된다. Fig. 3.10의 이리듐-물시스템에 대한 전위-pH도에서 용액 내 MMO 기준전극의 전위는 이리듐산화물과 전극표면 사이의 평형에 따라 변화한다고 보고된 바 있다[98]. 이를 정리하면 MMO 기준전극의 전위변동 원인은 이리듐산화물이 통상 +4(IrO_2)의 산화상태에 있지만 환경에 따라 이리듐산화물/용액의 평형상태가 변화하여 +2(IrO), +3(Ir_2O_3) 또는 +6(IrO_4^{2-})으로 변화하기 때문이라고 판단된다. 따라서 MMO 기준전극은 콘크리트환경에서 전위 안정성이 있으므로 기준전극으로 적용이 가능하다고 사료된다.

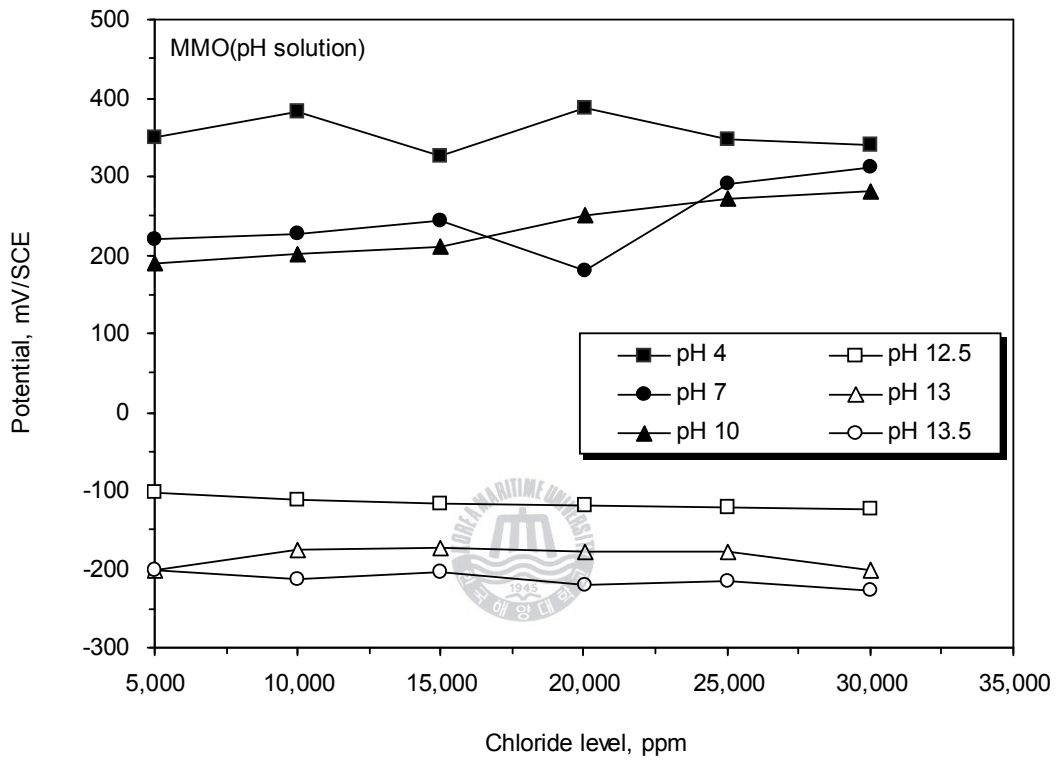


Fig. 3.9 Relation between potential and chloride concentration for MMO electrode with various pH solutions

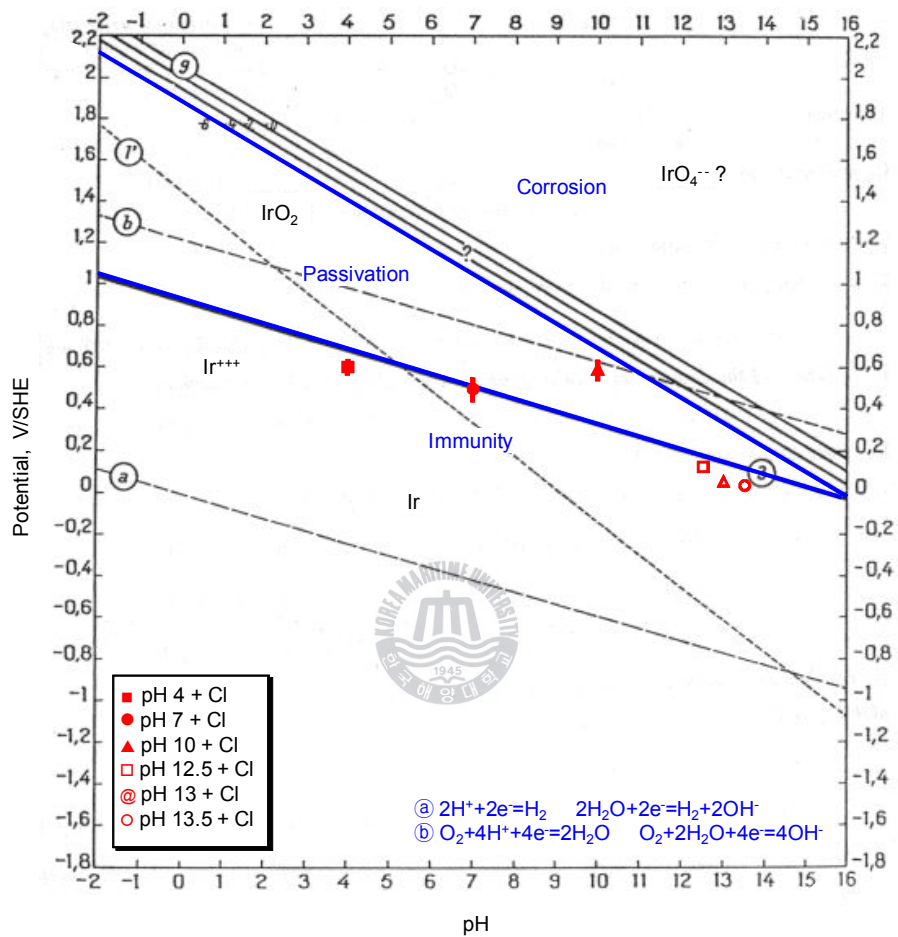


Fig. 3.10 Potential-pH equilibrium diagram for the system iridium-water, at 25 °C

(4) MnO₂ 기준전극의 전위 안정성

Fig. 3.11은 6종류 pH 용액에서 MnO₂ 기준전극에 대한 전위와 염화물 농도의 관계를 나타낸 그래프이다. 염화물 환경에서 MnO₂ 기준전극은 시험용액 D(pH 12.5), E(pH 13), F(pH 13.5)에서 전체 노출기간 동안 매우 안정된 전위가 관찰되었다. 또한 시험용액 A(pH 4)에서는 염화물농도가 높을수록 전위가 일정하게 낮아지는 경향도 관찰되었다. 측정전위값은 시험용액 D(pH 12.5)에서 최대 175 mV/SCE, A(pH 7)에서 최소 48 mV/SCE이었으며, 전위변동폭은 시험용액 E(pH 13)와 F(pH 13.5)에서 최소 3 mV, A(pH 4)에서 최대 61 mV로 나타났다.

Fig. 3.12는 Mn(MnO₂)-물 시스템의 전위-pH도를 나타낸 것이다. Fig. 3.11에서 MnO₂ 기준전극의 시험용액과 염화물농도별 측정전위의 평균값과 변동폭을 표준수소 기준전극 기준으로 나타내었다. 시험용액 A(pH 4)에서는 측정전위값이 부식영역에 있으나, MnO₂가 환원반응($\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$)하여 생성된 망간이온(Mn²⁺)이 시험용액 중에 함유된 염소이온(Cl⁻)과 반응하여 염화망간(MnCl₂)을 생성하므로 안정하게 된다. 시험용액 B(pH 7)에서는 측정전위가 부식영역에 있으며, MnO₂가 환원반응($2\text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$)하고 염화망간(MnCl₂)을 생성하므로 안정되게 된다. 시험용액 C(pH 10)에서는 측정전위가 부동태영역에 있으며, MnO₂가 환원반응($2\text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$)하여 안정된 산화망가니즈(Mn₂O₃)로 된다. 시험용액 D(pH 12.5), E(pH 13), F(pH 13.5)에서는 측정전위값이 부동태영역에 있으며, MnO₂의 안정된 상태로 있다. 따라서 MnO₂ 기준전극은 콘크리트환경에서 양호한 전위 안정성을 가지므로 기준전극으로 적용이 가능하다고 사료된다.

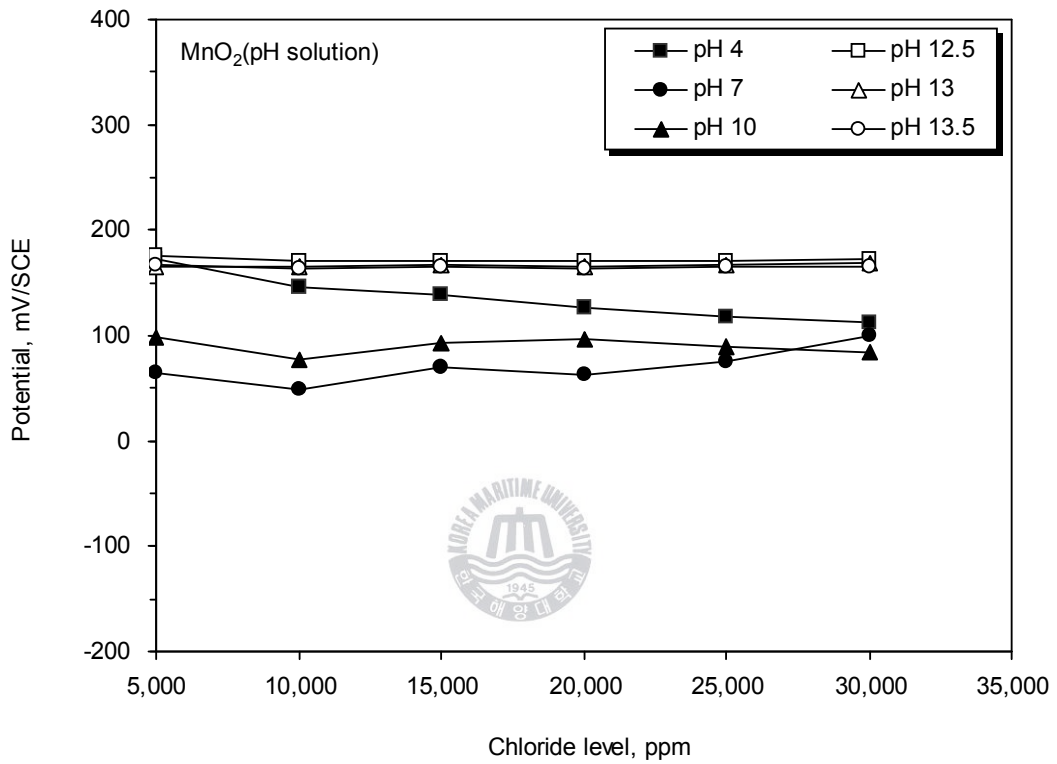


Fig. 3.11 Relation between potential and chloride concentration for MnO₂ electrode with various pH solutions

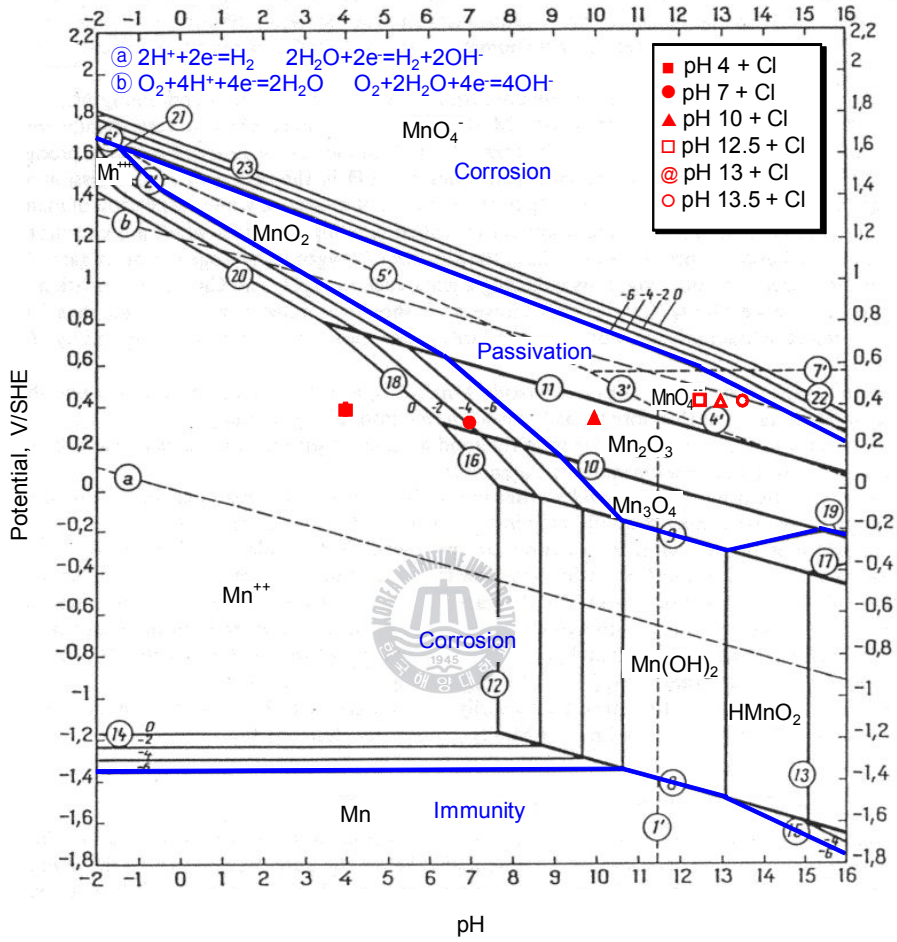


Fig. 3.12 Potential-pH equilibrium diagram for the system manganese-water, at 25 °C

지금까지 실험결과를 종합해보면 아연, 흑연, MMO, MnO_2 기준전극에 대해 6종류 시험용액에서 염화물 존재 하의 전위 안정성을 관찰한 결과 $MnO_2 > MMO > 흑연 > 아연$ 기준전극 순으로 나타났다.

콘크리트매설형 기준전극으로 적합하기 위해서는 다음 두 가지의 조건이 필요하다. 즉 ① 부식률이 적어야 하며, ② 일정전위를 유지해야 한다. 염화물 존재 하에서 중량감소와 전위 안정성 실험결과 아연 기준전극은 큰 부식률이 관찰되었고, 콘크리트 환경용액에서 전위가 불안정하므로 콘크리트매설용 기준전극으로 적합하지 않다고 판단되었다. 흑연 기준전극은 콘크리트 환경용액에서 부식률이 적었으며, 전위가 비교적 안정되는 경향이 있으므로 콘크리트매설용 기준전극으로 적용이 가능하다고 사료되었다. MMO 기준전극은 부식률이 무시할 정도로 적었고, 콘크리트 환경용액에서 전위 안정성이 있으므로 콘크리트매설용 기준전극으로 적합하다고 판단되었다. MnO_2 기준전극은 콘크리트 환경용액에서 전위 안정성이 양호하였으므로 콘크리트매설용 기준전극으로 적합하다고 사료되었다.

MnO_2 기준전극의 전위가 양호한 성능을 나타낸 이유는 다음과 같이 추정될 수 있다. MnO_2 기준전극의 반전지 전위값은 MnO_2 의 환원상태에 따르며 주로 MnO_2/Mn_2O_3 평형전위에 의해 결정된다. MnO_2 기준전극의 가운대층은 콘크리트공극액의 pH와 유사한 전도성알칼리 슬러리(pH 13.5)를 포함하므로 콘크리트환경에서는 화학적 평형이 잘 이루어진다. MnO_2 기준전극과 콘크리트와의 전해질접촉은 시멘트풀의 바닥을 통해 확산장벽층을 형성하므로 MnO_2 기준전극과 콘크리트 사이의 결합이 양호하게 된다. 따라서 MnO_2 기준전극과 콘크리트의 pH가 거의 같으므로 현장사용시 MnO_2 기준전극과 콘크리트 경계면에서의 액간전위차는 매우 적을 것으로

사료된다. 또한 MnO_2 기준전극은 수은과 같은 유해물질이 없으며 염화물이나 황산염과 같은 부식촉진물질이 없는 것도 또한 장점이다.

3.3.3 동전위분극 특성

Fig. 3.13~Fig. 3.16은 염화물 존재 유무 하의 시험용액 D(pH 12.5), E(pH 13), F(pH 13.5)에서 아연, 흑연, MMO, MnO_2 기준전극의 동전위분극 특성곡선을 나타낸 것이다.

Table 3.4는 정전위측정장치(1480 Multistat, Solartron)와 컴퓨터로 구성된 시스템에서 동전위분극 특성분석프로그램을 이용하여 동전위분극 곡선의 부식전류밀도와 부식전위의 계산 결과를 나타낸 것이다.

Fig. 3.13a는 염화물이 없는 콘크리트 환경용액에서 아연 기준전극의 동전위분극 특성곡선을 나타낸 것이다. 음극분극곡선에서는 용존산소환원반응($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$)에 따른 활성화분극과 표면의 피막생성에 의한 저항분극이 나타났으며, 양극분극곡선에서는 아연의 산화반응($Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$)에 따른 활성화분극이 나타났음을 알 수 있었다. 시험용액 E(pH 13)에서 부식전류밀도가 $2.34 \times 10^{-5} A/cm^2$ 로 가장 낮게 나타났다.

Fig. 3.13b는 3% 염화물 존재 하의 콘크리트 환경용액에서 아연 기준전극의 동전위분극 특성곡선을 나타낸 것이다. 시험용액 D(pH 12.5)와 F(pH 13.5)에서는 음극과 양극분극곡선이 염화물이 없는 시험용액과 유사한 경향을 나타내었다. 시험용액 E(pH 13)에서 부식전위는 $-997 mV/SCE$, 부식전류밀도는 $1.41 \times 10^{-5} A/cm^2$ 로 염화물이 없는 환경보다 부식전위는 230 mV 정도 증가되었고, 부식전류밀도는 $9.30 \times 10^{-6} A/cm^2$ 정도 감소되었다. 그 원인은 전극주변의 용존산소 증가로 인한 표면의 부식생성

Table 3.4 Corrosion current density and corrosion potential data for electrodes in various pH solutions with and without chloride

System	pH	Without chloride		With chloride (30,000 ppm)	
		Corrosion current density (A/cm ²)	Corrosion potential (mV/SCE)	Corrosion current density (A/cm ²)	Corrosion potential (mV/SCE)
Zinc					
D	12.5	4.28×10^{-4}	-1,390	2.86×10^{-4}	-1,410
E	13	2.34×10^{-5}	-1,230	1.41×10^{-5}	-977.0
F	13.5	2.35×10^{-4}	-1,500	2.15×10^{-4}	-1,500
Graphite					
D	12.5	6.52×10^{-10}	-172.0	3.02×10^{-8}	-216.0
E	13	2.57×10^{-6}	-254.0	6.71×10^{-9}	-203.0
F	13.5	8.15×10^{-6}	-277.0	1.17×10^{-5}	-285.0
MMO					
D	12.5	1.61×10^{-7}	-179.0	6.37×10^{-6}	-327.0
E	13	1.30×10^{-8}	-192.0	5.21×10^{-6}	-372.0
F	13.5	4.14×10^{-7}	-314.0	1.08×10^{-6}	-361.0
MnO ₂					
D	12.5	4.95×10^{-6}	-44.10	1.31×10^{-5}	14.00
E	13	6.70×10^{-6}	24.70	4.82×10^{-6}	-57.70
F	13.5	1.16×10^{-5}	17.50	1.36×10^{-5}	-44.20

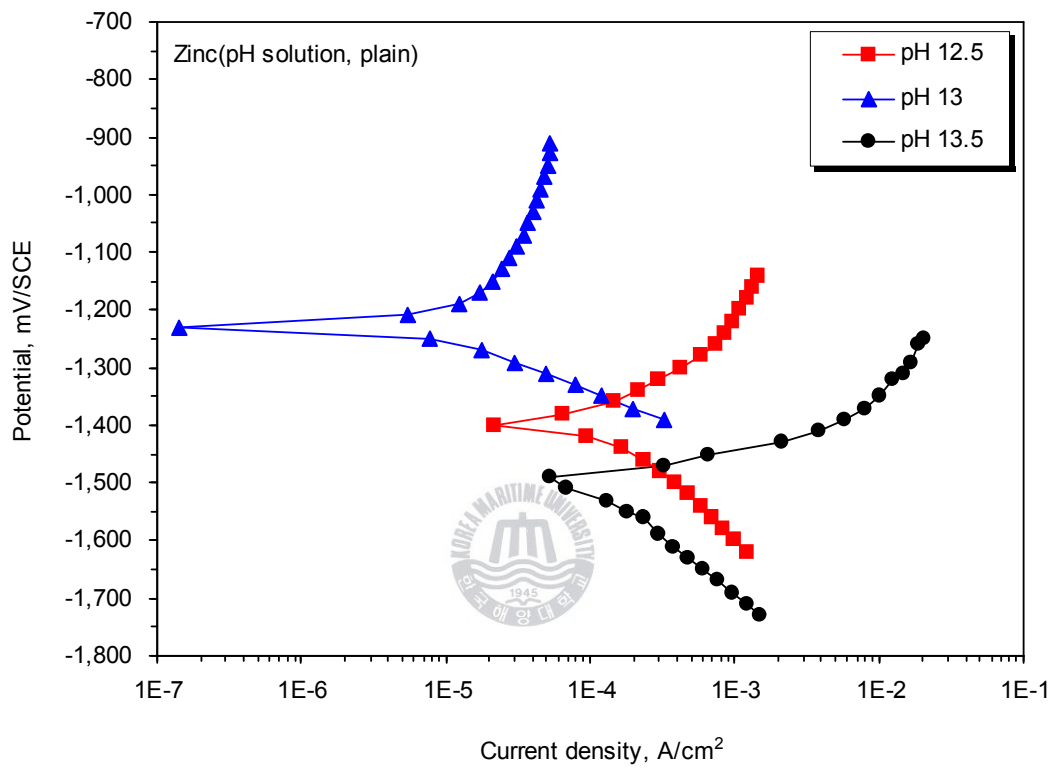


Fig. 3.13a Polarization behaviour of zinc electrode in concrete environments without chloride

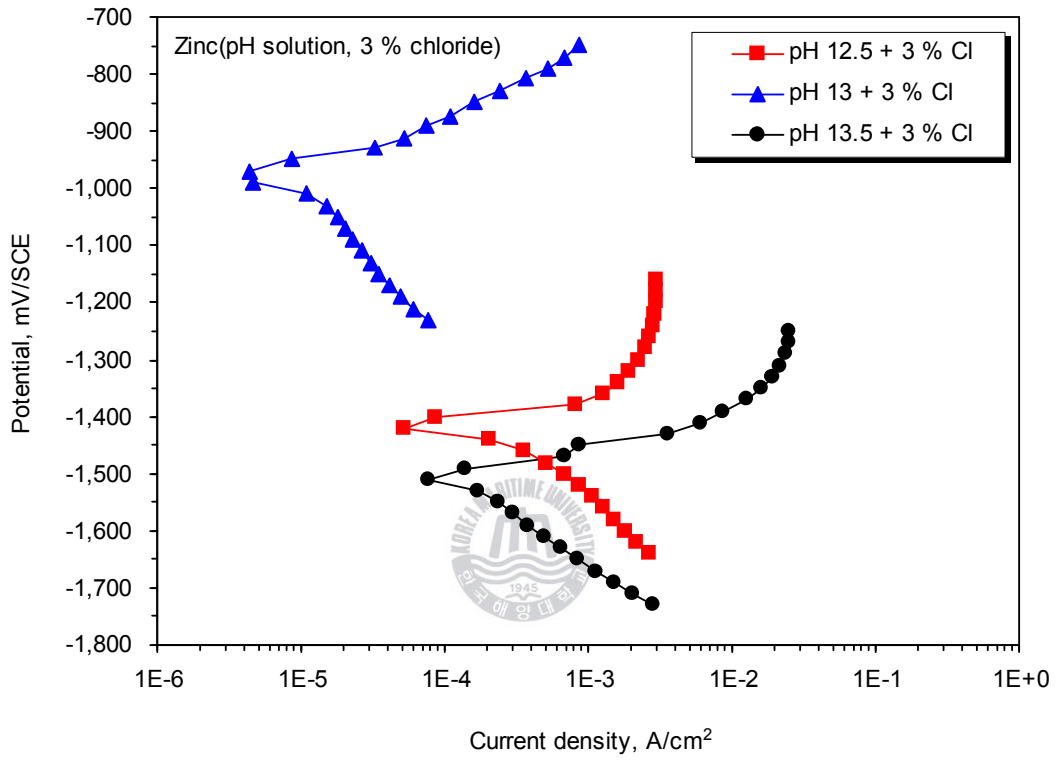


Fig. 3.13b Polarization behaviour of zinc electrode in concrete environments with chloride

물 증가에 의한 것으로 추정될 수 있다.

Fig. 3.14a와 **Fig. 3.14b**는 염화물 존재 유무 하의 콘크리트 환경용액에서 흑연 기준전극의 동전위분극 특성곡선을 나타낸 것이다. 시험용액 E(pH 13), F(pH 13.5)에서 음극분극곡선에서는 활성화분극과 용존산소환원반응($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$)에 따른 농도분극이 나타났으며, 양극분극곡선에서는 흑연의 산화반응에 따른 활성화분극이 나타났다. 시험용액 D(pH 12.5)에서 부식전류밀도는 염화물이 없는 경우에 $6.52 \times 10^{-10} A/cm^2$ 로 가장 낮았으며, 염화물이 존재하면 $3.02 \times 10^{-8} A/cm^2$ 로 증가되었다. 또한 시험용액 E(pH 13)에서는 부식전류밀도가 염화물이 없는 경우에 $2.67 \times 10^{-6} A/cm^2$ 이었으나 염화물이 존재하면 오히려 $6.71 \times 10^{-9} A/cm^2$ 로 감소된 것이 관찰되었다. 따라서 콘크리트 환경용액에서 염화물에 의한 흑연 기준전극의 부식 경향은 환경에 따라 달라지는 지는 것을 알 수 있었다.

Fig. 3.15a와 **Fig. 3.15b**는 염화물 존재 유무 하의 콘크리트 환경용액에서 MMO 기준전극의 동전위분극 특성곡선을 나타낸 것이다. 음극분극곡선에서는 활성화분극의 경향을 나타냈으며, 양극분극곡선에서는 부동태 경향이 나타났다. 시험용액 E(pH 13)에서 부식전류밀도는 $1.30 \times 10^{-8} A/cm^2$ 로 가장 낮았으며, 염화물이 존재하면 $5.21 \times 10^{-6} A/cm^2$ 로 증가된 것이 관찰되었다. 시험용액 D(pH 12.5)와 F(pH 13.5)에서도 염화물이 존재하면 부식전류밀도가 증가되는 경향을 알 수 있었다.

Fig. 3.16a와 **Fig. 3.16b**는 염화물 존재 유무 하의 콘크리트 환경용액에서 MnO_2 기준전극의 동전위분극 특성곡선을 나타낸 것이다. 음극분극곡선에서는 활성화분극이 나타났으며, 양극분극곡선에서는 부동태 경향이 나타났다. 부식전류밀도와 부식전위는 염화물 영향을 받지 않고 유사한 경향이 나타났으며, 시험용액 E(pH 13)에서 부식전류밀도는 4.82×10^{-6}

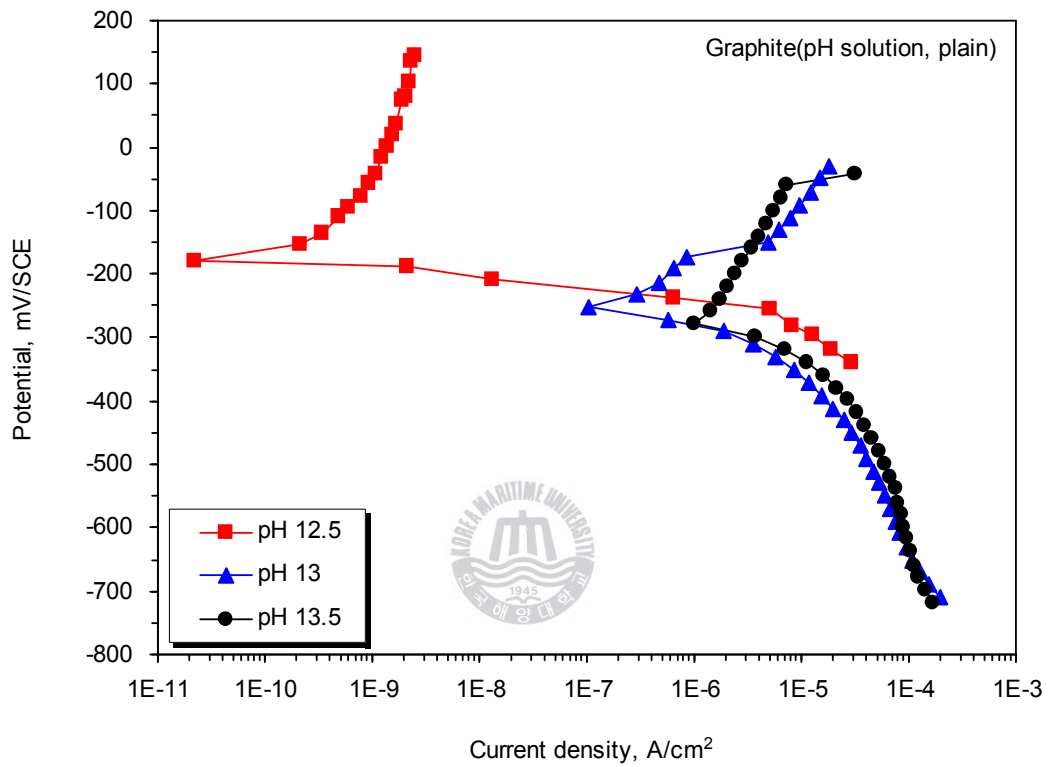


Fig. 3.14a Polarization behaviour of graphite electrode in concrete environments without chloride

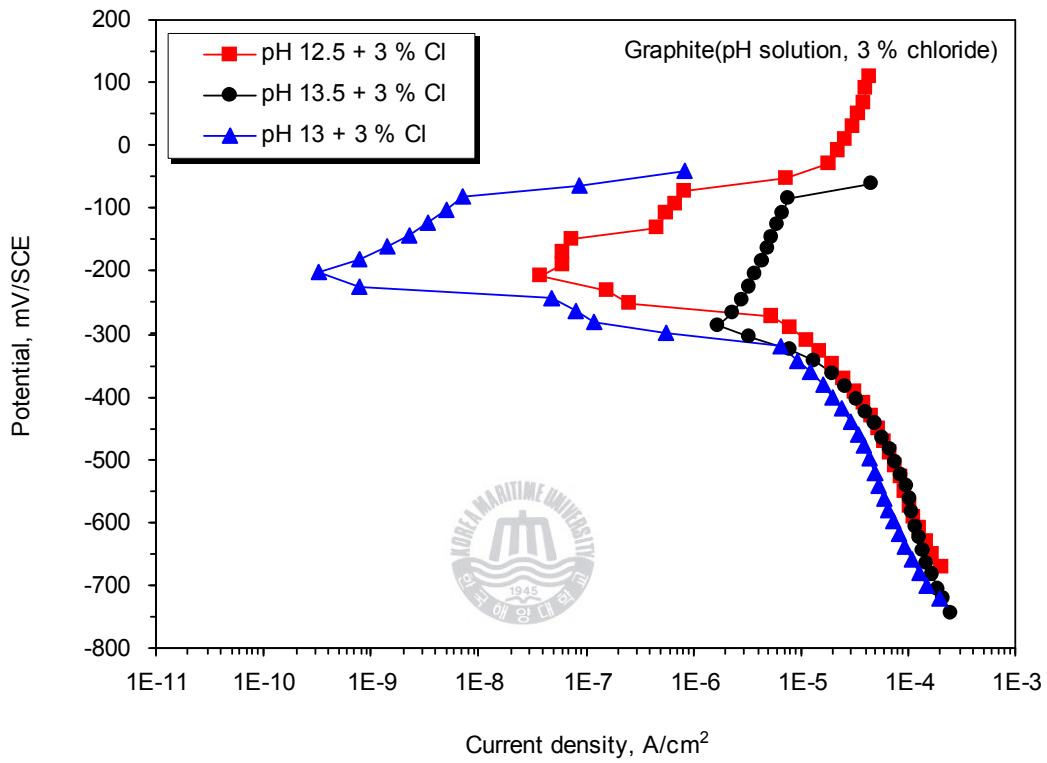


Fig. 3.14b Polarization behaviour of graphite electrode in concrete environments with chloride

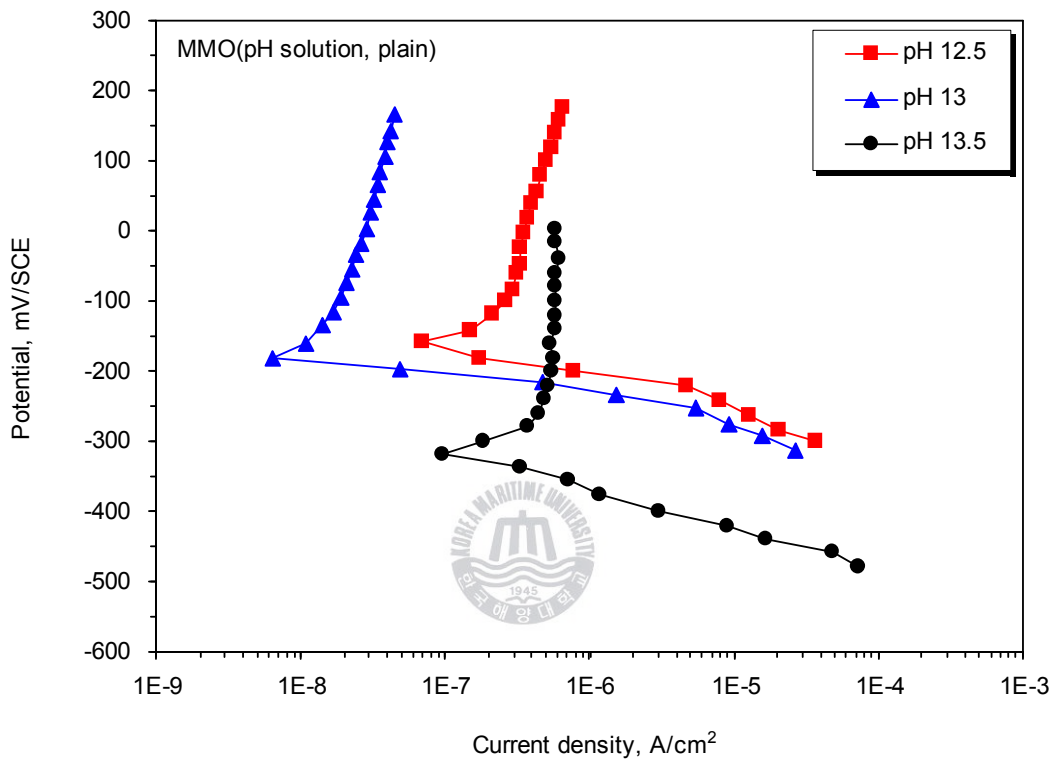


Fig. 3.15a Polarization behaviour of MMO electrode in concrete environments without chloride

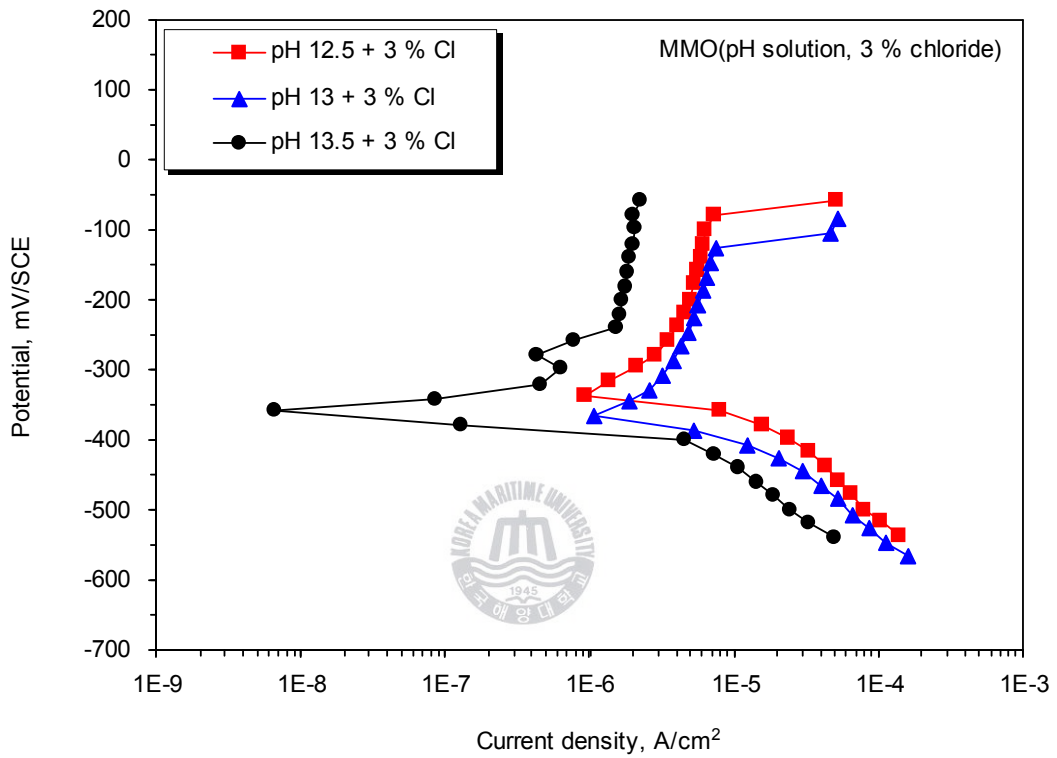


Fig. 3.15b Polarization behaviour of MMO electrode in concrete environments with chloride

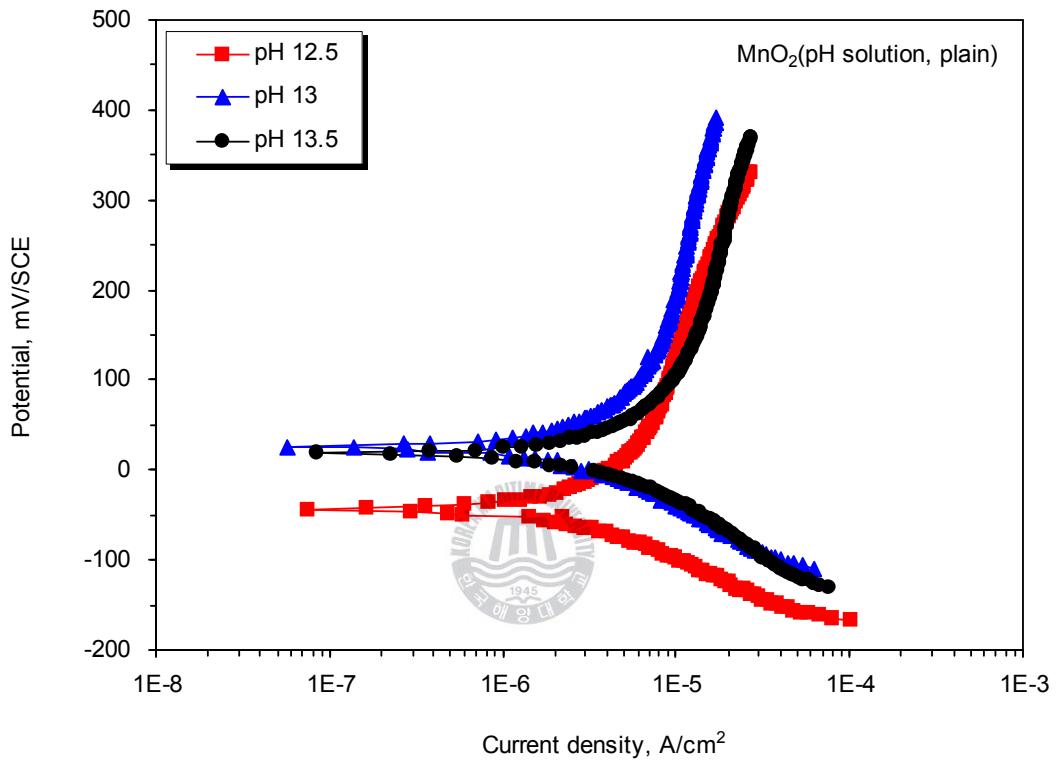


Fig. 3.16a Polarization behaviour of MnO_2 electrode in concrete environments without chloride

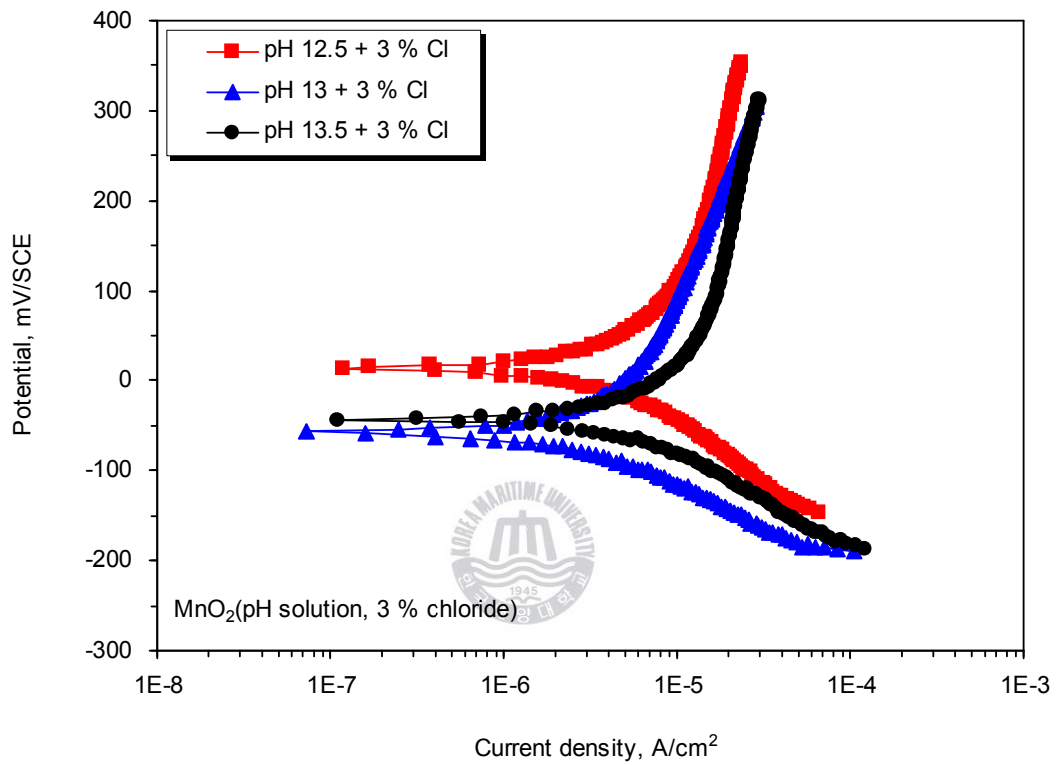


Fig. 3.16b Polarization behaviour of MnO_2 electrode in concrete environments with chloride

A/cm²로 가장 낮았다. MnO₂ 기준전극은 콘크리트환경 하에서 염화물 존재에 관계없이 매우 유사한 분극거동을 보였으며, 이것은 앞선 전위 안정성에서 MnO₂ 기준전극의 전위 안정성과 일치되는 결과이다.

3.3.4 임피던스 거동

Fig. 3.17은 염화물 존재 유무하의 콘크리트 환경용액에서 MnO₂ 기준전극에 대한 Nyquist 선도를 나타낸 것이다. MnO₂ 기준전극은 콘크리트 환경 용액에서 염화물 존재 유무에 관계없이 모두 고주파영역에서 반원형과 저주파영역에서의 Warburg line이 관찰되었다. 시험용액 D(pH 12.5)에서 측정된 임피던스 거동의 형태와 크기가 시험용액 E(pH 13)와 F(pH 13.5)에서 측정된 것과 유사하게 나타났다. 고주파영역에서의 반원에 해당하는 분극저항이 모든 용액에서 유사하였으며, 저주파영역에서 일정위상요소(constant phase element ; CPE)를 나타내었고 다른 어드미턴스요소는 없는 것으로 관찰되었다. 따라서 MnO₂ 기준전극은 염화물 존재 유무에 관계없이 콘크리트 환경용액에서 분극저항(4,168 Ω cm²)을 포함한 임피던스 거동이 매우 유사하다는 것을 알 수 있었다.

매설형 기준전극으로 적합하기 위해서는 분극과 히스테리시스가 최소이어야 하며, 물리적·화학적으로 안정적이고, 가격이 저렴하며 환경적으로도 제작공정이 안전해야 한다. 이러한 관점에서 현재까지의 실험결과로 보아 MnO₂ 기준전극이 콘크리트구조물의 부식모니터링용으로 적합할 것으로 판단되었다.

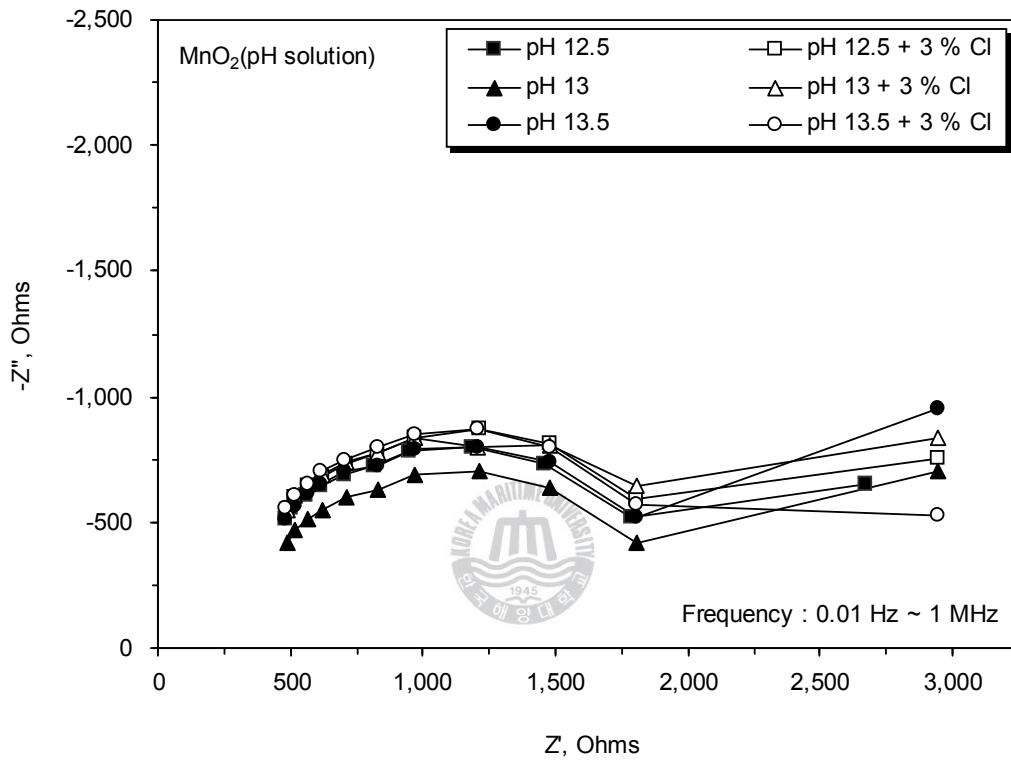


Fig. 3.17 Impedance behaviour of MnO₂ electrode in concrete environments with and without chloride

3.4 결론

아연, 흑연, MMO, MnO_2 기준전극에 대해 염화물 존재 유무 하의 중성 화환경과 콘크리트환경에서 부식특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 아연 기준전극은 산성과 강알칼리환경에서 부식되었으며, 염화물 존재 하의 환경에서 부식이 더 증가하였고, 전위가 불안정하였으며 부식 전류밀도도 큰 경향을 나타내었다. 따라서 아연 기준전극은 염화물이 없는 환경에서만 콘크리트매설형 기준전극으로 적용이 가능하다고 사료된다.

(2) 흑연 기준전극은 pH 10이하의 환경에서 부식이 발생하였으며, 콘크리트환경에서는 염화물 존재 상태에서도 부동태영향으로 부식이 억제되었고 전위는 비교적 안정되는 경향이 나타났다. 또한 콘크리트환경에서는 염화물이 부식전류밀도에 거의 영향을 미치지 않았다. 따라서 흑연 기준전극은 콘크리트매설용 기준전극으로 적용이 가능하다고 판단된다.

(3) MMO 기준전극은 산성 환경일수록 부식이 미미하게 증가하였고 염화물이 존재하면 부식이 약간 더 증가되는 경향이 나타났다. 콘크리트환경에서는 안정된 전위를 유지하였고, 양극분극곡선에 부동태경향이 나타났다. 따라서 MMO 기준전극은 콘크리트환경에서 염화물 존재 유무와 관계없이 전기화학적으로 안정하므로 콘크리트매설용 기준전극으로 적합하다고 사료된다.

(4) MnO_2 기준전극은 콘크리트 환경용액에서 염화물영향에도 전위가 안정되었고, 양극분극곡선에 부동태경향이 나타났다. 따라서 MnO_2 기준전극은 콘크리트환경에서 전기화학적 안정성이 양호하므로 콘크리트매설용 기준전극으로 적합하다고 판단된다.

(5) 염화물 존재 하에서 아연, 흑연, MMO, MnO_2 기준전극의 전위 안정성은 $MnO_2 > MMO > 흑연 > 아연$ 기준전극 순으로 나타났다.



제 4 장 콘크리트 환경용액 중 아연, 흑연, MMO 및 MnO₂ 기준전극의 전위 안정성 평가

4.1 서론

기준전극을 이용한 부식전위 측정값은 열역학 자료를 기초로 만들어진 Pourbaix 도표(전위-pH 도표)를 통하여 금속의 부식에 대한 정보를 얻을 수 있다. Pourbaix 도표는 수용액 환경에서 여러 안정상에 대한 용액의 산화력(전위)과 산도(pH)의 조건을 나타내고 있으며, 다른 상의 안정영역을 구분 짓는 경계선은 Nernst식에 의해 유도된다. 금속이 Pourbaix 도표상에서 부식 가능한 영역에 있다 하더라도 그 금속의 부식속도에 대한 정보는 얻을 수 없다. 그럼에도 불구하고 Pourbaix 도표는 열역학적으로 부식 방지를 위해 전위 또는 pH를 조절하는데 유용한 자료로 활용될 수 있다.

기준전극의 안정성은 반응물과 생성물의 활동도(이온농도)에 따른다. 즉 기준전극에서 반응물의 활동도가 변화하면 전위도 변화한다. Nernst식에서 나타난 바와 같이 기준전극반응은 식 (4.1)과 같이 표현할 수 있다.

$$\begin{aligned} E &= E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{산화형의 활동도}}{\text{환원형의 활동도}} \\ &= E_0 + \frac{0.0591}{n} \log \frac{\text{반응물의 활동도}}{\text{생성물의 활동도}} \end{aligned} \quad (4.1)$$

여기서

$E =$ 측정전위(V)

$E_0 =$ 표준전극전위(V)

$T =$ 절대온도(298K)

$F =$ Faraday 상수(96,500 C)

$n =$ 이온가

$$\frac{2.3RT}{F} = 0.0591$$

기준전극을 철근콘크리트에 매설하고 기준전극과 철근사이의 갈바닉 결합이 형성될 때, 아연 기준전극은 Zn/Zn^{2+} 와 Fe/Fe^{2+} 쌍의 전위를 측정하며, MMO 기준전극은 표면의 혼합금속산화물과 Fe/Fe^{2+} 쌍의 전위를 측정한다. 또한 MnO_2 기준전극은 MnO_2/Mn_2O_3 평형전위와 Fe/Fe^{2+} 쌍의 전위를 측정한다. 그러나 흑연 기준전극은 금속이 아니므로 Nernst식을 따르지 않는다.

본 연구에서는 콘크리트구조물에 매설하기 적합한 아연, 흑연, MMO, MnO_2 기준전극에 대하여 염화물이 없는 콘크리트 환경용액과 콘크리트중성화 모사용액에서 전위 안정성을 연구하였다.

4.2 실험 방법

4.2.1 시험 재료

(1) 기준전극

아연, 흑연, MMO, MnO_2 기준전극이 실험에 사용되었으며, 사양과 제작 방법은 제 3.2 절에 기술된 바와 같다.

(2) 시험용액

Table 4.1과 같이 6종류의 pH 시험용액을 조성하였으며, 조성방법은 제 3.2 절에 기술된 바와 같다.

Table 4.1 Constituents of solutions used

Solution	Constituents	pH
A	0.05 M potassium biphthalate($\text{KOOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$)	4
B	0.05 M of potassium phosphate(K_3PO_4) and sodium hydroxide(NaOH)	7
C	0.05 M of potassium carbonate(K_2CO_3) and potassium borate(KBO_2) and potassium hydroxide(KOH)	10
D	Saturated calcium hydroxide(Sat. CaO)	12.5
E	Cement solution(CS)	13
F	Synthetic concrete pore solution(CPS)	13.5

4.2.2 실험 방법

(1) 기준전극의 전위 안정성

전위 안정성실험은 염화물이 없는 6종류의 pH 용액에서 수행하였다. 기준전극시험편을 시험용액에 침지 후, 포화카로멜 기준전극(SCE)과 디지털전압계를 이용하여 개로전위(OCP)를 주기적으로 모니터링하였다. 전위 안정성은 90일의 노출기간 동안 상온(25 ± 1 °C)에서 실험하였으며, 각 용액 당 3개씩 시료를 측정하여 그 평균값을 구하였다. 실험기간 동안 기준전극을 시험용액으로부터 꺼내어 부식생성물 발생유무를 육안으로 관찰하였다.

4.3 실험 결과 및 고찰

4.3.1 아연 기준전극의 전위 안정성



Fig. 4.1은 6종류 시험용액에서 아연 기준전극의 전위 안정성을 측정한 결과이다. 시험용액 D(pH 12.5), E(pH 13), F(pH 13.5)에서 전위는 비교적 안정된 경향이 나타났으며, 전위변동폭은 시험용액 D(pH 12.5)에서 최소 54 mV, C(pH 10)에서 최대 417 mV로 나타났다.

Fig. 4.2는 아연-물 시스템의 전위-pH도(pourbaix diagram)를 나타낸 것이다. Fig. 4.1에서 아연 기준전극에 대한 측정전위의 평균값과 변동폭을 표준수소 기준전극(standard hydrogen reference electrode ; SHE) 기준으로 환산(포화카로멜 기준전극 측정값 + 241 mV)하여 나타내었다. 시험용액 A(pH 4)와 B(pH 7)에서는 측정전위값이 부식영역에 있으며, 아연의 산화반응($Zn = Zn^{2+} + 2e^{-}$)으로 부식이 발생 될 것으로 사료된다.

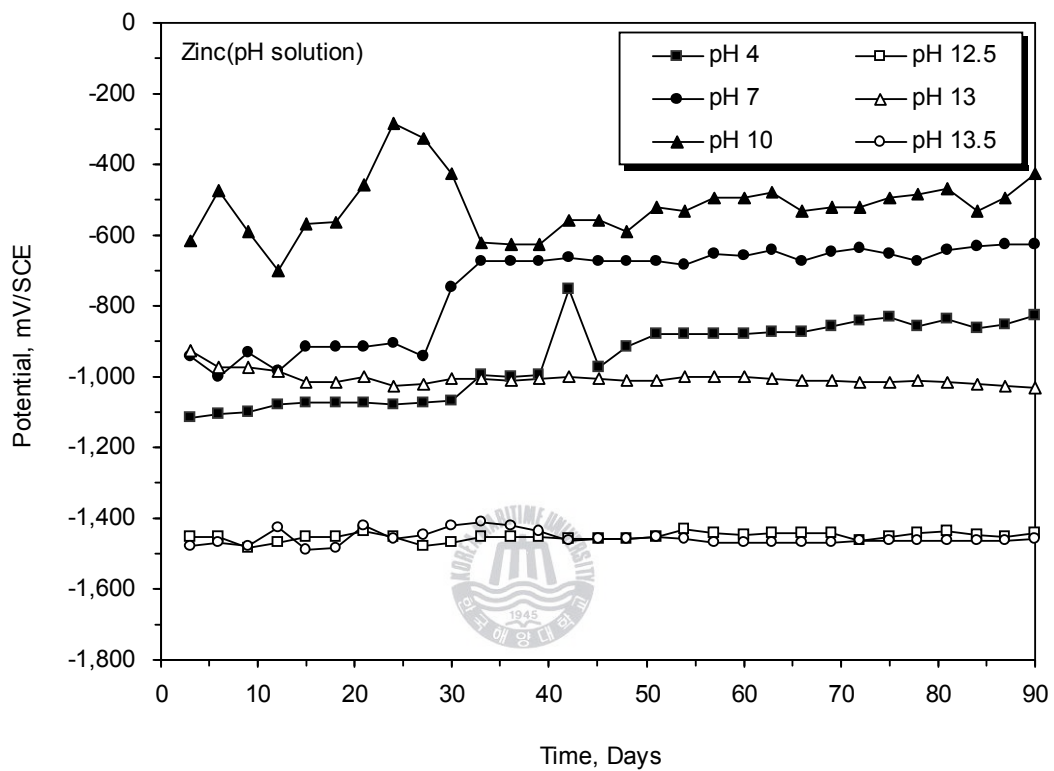


Fig. 4.1 Electrochemical stability of zinc electrode with various pH solutions

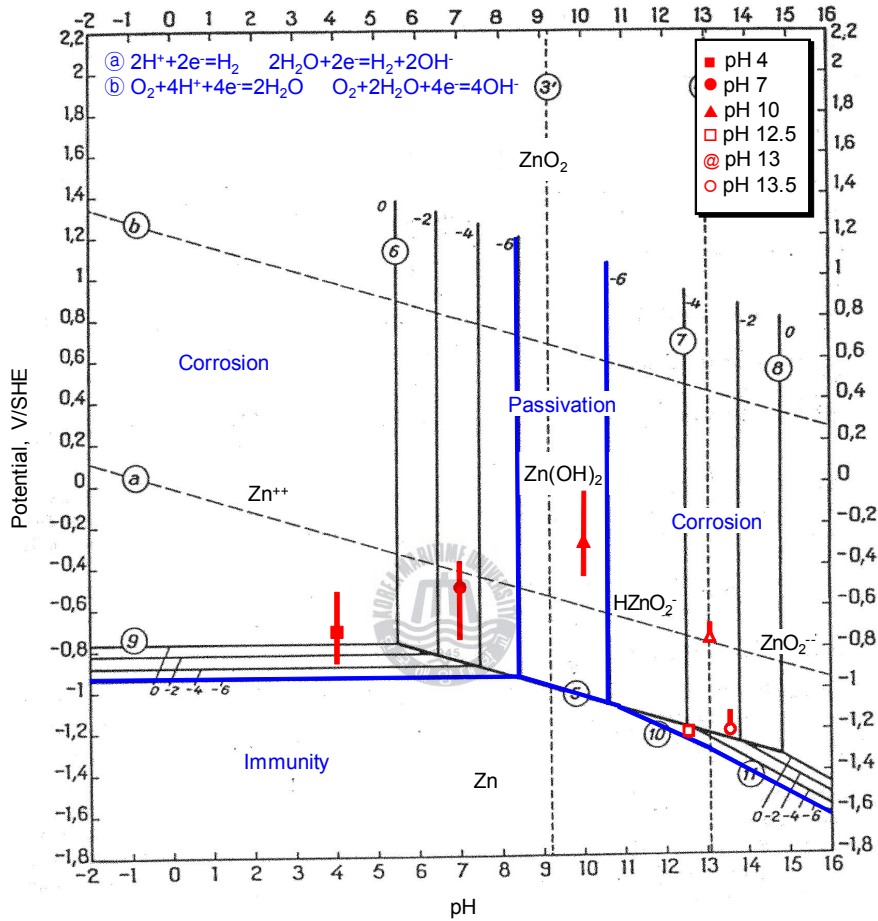


Fig. 4.2 Potential-pH equilibrium diagram for the system zinc-water, at 25°C

시험용액 C(pH 10), D(pH 12.5), E(pH 13)에서는 부동태영역에 있으며, 아연의 산화반응($Zn + 2H_2O = HZnO_2^- + 3H^+ + 2e^-$, $HZnO_2^-$; bizincate ion)으로 표면에 생성된 다공질의 강한 흡착력을 가진 아연산염($HZnO_2^-$)이 부동태피막을 형성하여 부식이 억제될 것으로 사료된다. 시험용액 F(pH 13.5)에서는 측정전위값이 부식영역에 있으며, 아연의 산화반응($Zn + 2H_2O = ZnO_2^{2-} + 4H^+ + 2e^-$, ZnO_2^{2-} ; zincate ion)으로 흡착력이 약한 아연산염(ZnO_2^{2-})이 발생하면서 부식이 진행될 것으로 사료된다.

아연 기준전극을 철근콘크리트에 매설하고 기준전극과 철근사이의 갈바닉 결합이 형성될 때 전위값은 Zn/Zn^{2+} 와 Fe/Fe^{2+} 쌍에서 측정되므로 전위 안정성은 아연의 부식생성물이 아니라 표면성상(Zn/Zn^{2+})에 의존한다. 이러한 실험결과로부터 콘크리트환경에서 안정된 전위를 얻기 위해서는 아연이 콘크리트와 직접 접촉되지 않도록 용기로 감싸고 다공질의 마개를 통해서 철근 근처에 설치할 필요가 있다고 사료된다.



4.3.2 흑연 기준전극의 전위 안정성

Fig. 4.3은 6종류 시험용액에서 흑연 기준전극의 전위 안정성을 측정한 결과이다. 흑연 기준전극은 6종류의 시험용액에서 노출 후 20일까지는 전위 변동이 심하였으며, 그 이후부터 90일까지는 전위가 대체로 안정되는 경향이 관찰되었다. 또한 콘크리트환경 용액에서 일정한 pH를 유지하기 위하여 성분을 첨가하거나 교환하였을 때는 안정된 전위를 나타냈지만 시간이 경과하면 전위가 변동하는 경향도 관찰되었다. 전위변동 폭은 시험용액 E(pH 13)에서 22 mV로 가장 낮게 나타났으며, 시험용액 B(pH 7)에서 159 mV로 가장 크게 나타났다.

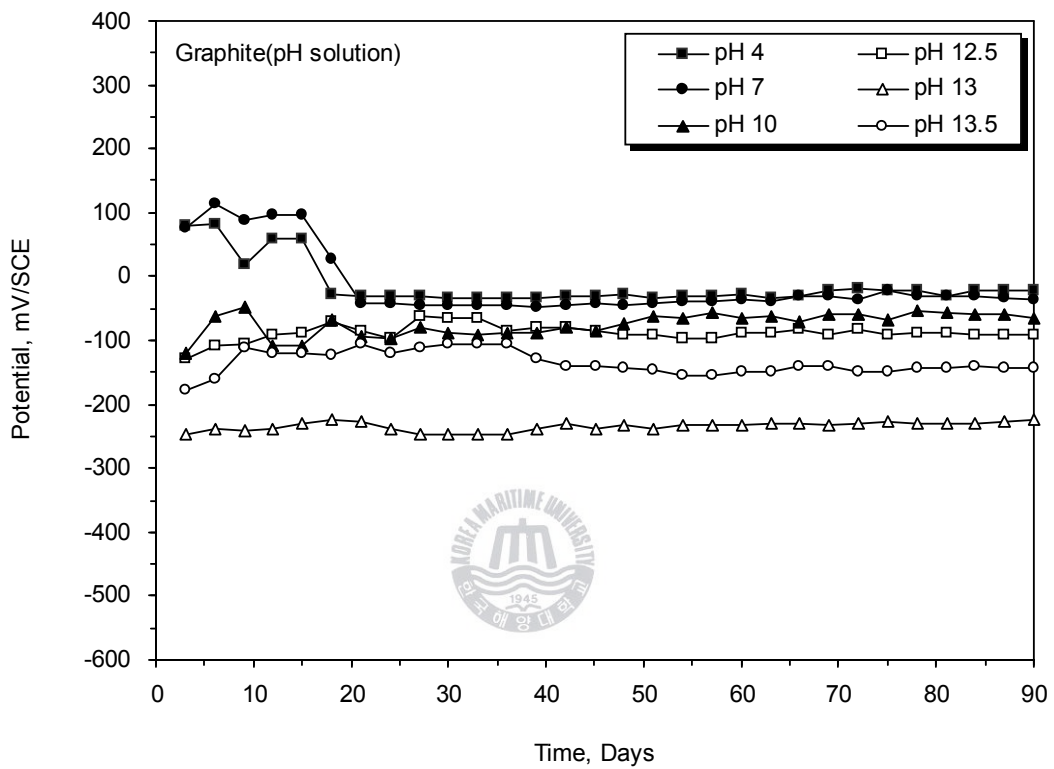


Fig. 4.3 Electrochemical stability of graphite electrode with various pH solutions

Fig. 4.4는 탄소(흑연)-물 시스템의 전위-pH도를 나타낸 것이다. Fig. 4.3에서 흑연 기준전극에 대한 측정전위의 평균값과 변동폭을 표준수소 기준전극 기준으로 나타내었다. 시험용액 A(pH 4)에서는 측정전위값이 부식영역에 있으며, 흑연의 산화반응($C + 3H_2O = H_2CO_3 + 4H^+ + 4e^-$, H_2CO_3 ; carbonic acid)으로 부식이 진행된 것으로 사료된다. 시험용액 B(pH 7)와 C(pH 10)에서는 측정전위값이 부식영역에 있으며, 흑연의 산화반응($C + 3H_2O = HCO_3^- + 5H^+ + 4e^-$, HCO_3^- ; bicarbonate ion)으로 부식될 것으로 사료된다. 한편 시험용액 D(pH 12.5), E(pH 13), F(pH 13.5)에서는 측정전위값이 부식영역에 있으나, 흑연의 산화반응($C + 3H_2O = CO_3^{2-} + 6H^+ + 4e^-$, CO_3^{2-} ; carbonate ion)으로 생성된 탄산이온(CO_3^{2-})이 시험용액속의 칼슘이온(Ca^{2+})과 결합하여 흑연 표면에 탄산칼슘($CaCO_3$)이 부동태피막을 형성하여 부식을 억제하는 것으로 사료된다.

흑연 기준전극과 매설 철근 사이에는 갈바닉 결합이 없으므로 흑연 기준전극은 콘크리트 매설 철근의 상대전위 측정에 적합할 것으로 사료된다. 또한 흑연 기준전극의 전위는 Nernst식에 따르지 않지만 주변 환경과의 상호작용에 의해 안정성을 나타낼 수 있으므로 의사 기준전극으로 사용될 수 있다고 판단된다. 따라서 흑연 기준전극은 단기간의 콘크리트 구조물 부식모니터링에 적합할 것으로 사료되며, 이때에는 콘크리트구조물에 참 기준전극과 함께 흑연 기준전극을 매설하여 의사 기준전극과 참 기준전극 사이의 결과를 비교할 필요가 있다고 판단된다.

4.3.3 MMO 기준전극의 전위 안정성

Fig. 4.5는 6종류 시험용액에서 MMO 기준전극의 전위 안정성을 측정한

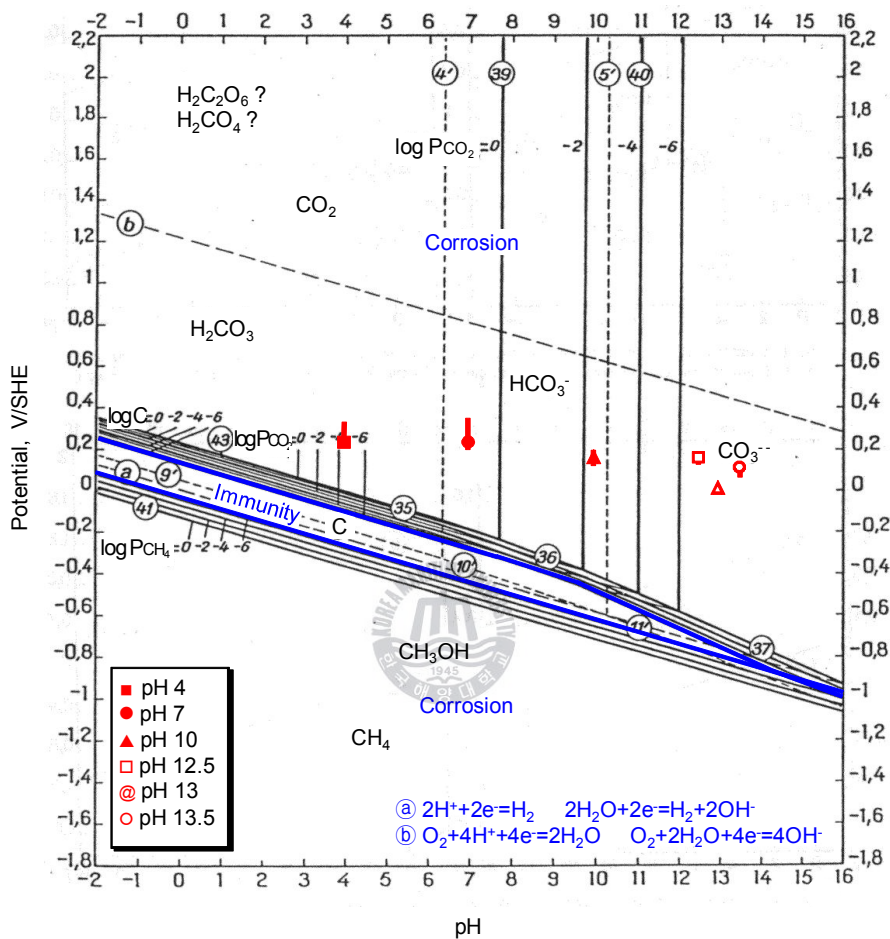


Fig. 4.4 Potential-pH equilibrium diagram for the system graphite-water, at 25 °C

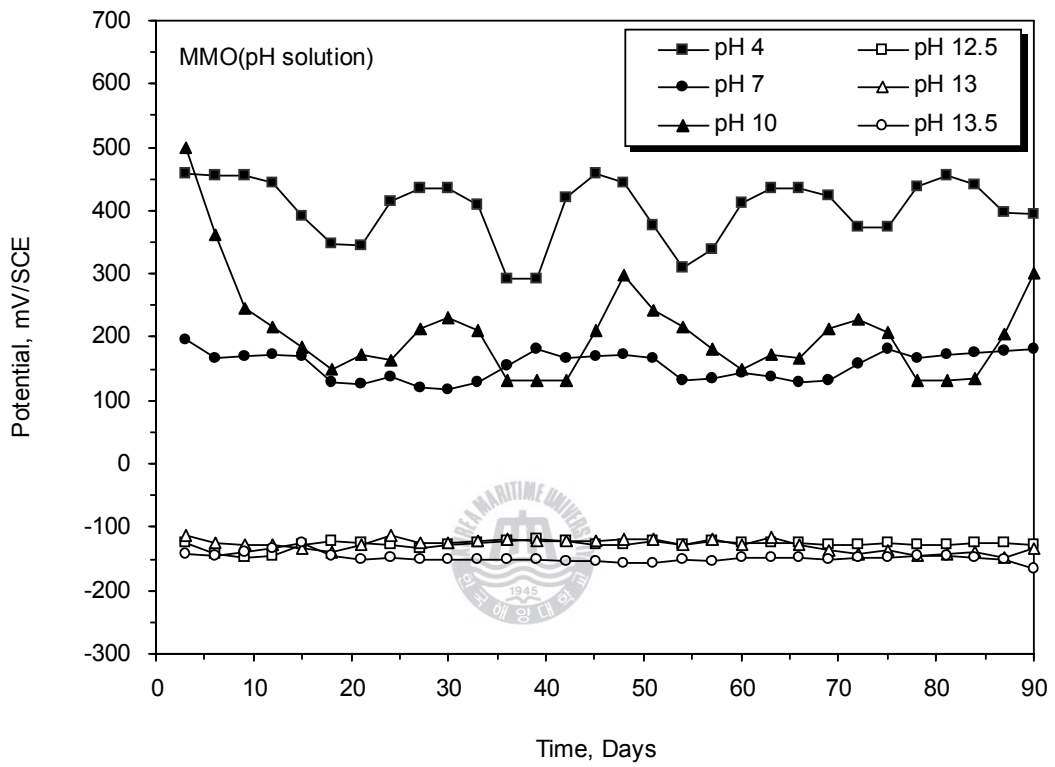


Fig. 4.5 Electrochemical stability of MMO electrode with various pH solutions

결과이다. MMO 기준전극은 시험용액 D(pH 12.5), E(pH 13), F(pH 13.5)에서 측정된 전위 평균값이 각각 -127 mV/SCE , -150 mV/SCE , -130 mV/SCE 로 안정된 전위가 관찰되었다. 전위변동폭은 시험용액 D(pH 12.5)에서 27 mV 로 가장 낮게 나타났으며, 시험용액 C(pH 10)에서 369 mV 로 가장 크게 나타났다.

Fig. 4.6은 MMO 기준전극 표면에 이리듐산화물 코팅을 고려한 이리듐-물 시스템의 전위-pH도를 나타낸 것이다. Fig. 4.5에서 MMO 기준전극에 대한 측정전위의 평균값과 변동폭을 표준수소 기준전극 기준으로 나타내었다. 시험용액 A(pH 4), B(pH 7), D(pH 12.5), E(pH 13), F(pH 13.5)에서는 측정전위값이 불활성영역에 있으며, 이리듐산화물의 환원반응($\text{IrO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Ir} + 2\text{H}_2\text{O}$)으로 안정할 것으로 사료된다. 시험용액 C(pH 10)에서는 측정전위값이 부동태영역에 있으며, MMO 기준전극이 이리듐산화물에 의해 부동태상태에 있다고 사료된다.

MMO의 전기화학적 안정성은 티타늄(Ti) 표면에 있는 혼합금속산화물(IrO_x 와 소량의 Ru, Ta, Si)의 코팅 안정성에 의존하는 것으로 알려져 있다[87]. 이 금속산화물은 산성과 알칼리성 용액에서 산화상태가 변화하므로 콘크리트중성화 모사용액과 콘크리트 환경용액 사이에 전위차가 발생한 것으로 추정된다. 금속산화물 코팅의 산화상태는 +4이므로 MMO 기준전극의 금속산화물과 철근 사이에 갈바닉 결합이 형성되면 혼합금속산화물과 Fe/Fe^{2+} 쌍은 산화상태가 +4로 된다. 또한 티타늄에 코팅된 금속산화물은 염화물 존재에 관계없이 콘크리트환경에서 내구성이 크다. 따라서 MMO 기준전극은 콘크리트구조물에 대해 장수명의 매설형 기준전극으로 사용할 수 있다고 사료된다.

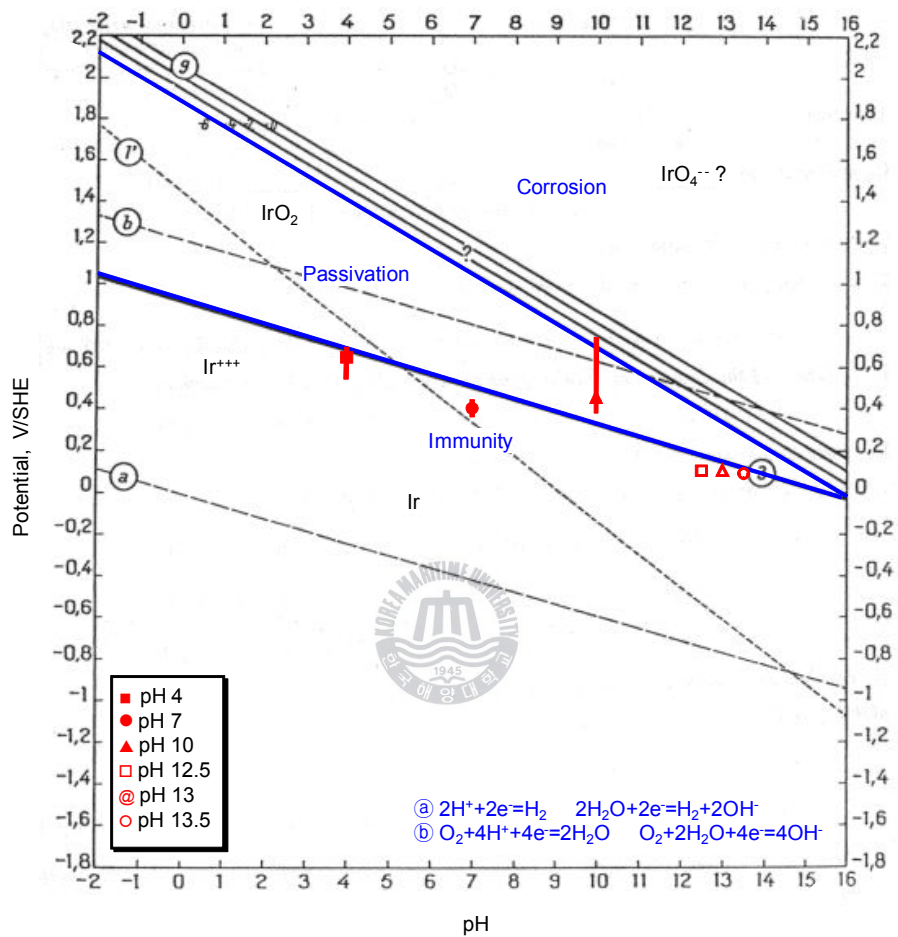


Fig. 4.6 Potential-pH equilibrium diagram for the system iridium-water, at 25 °C

4.3.4 MnO₂ 기준전극의 전위 안정성

Fig. 4.7은 6종류 시험용액에서 MnO₂ 기준전극의 전위 안정성을 측정한 결과이다. MnO₂ 기준전극은 시험용액 D(pH 12.5), E(pH 13), F(pH 13.5)에서 측정된 전위 평균값이 각각 173 mV/SCE, 166 mV/SCE, 174 mV/SCE로 매우 안정된 전위가 관찰되었다. 전위변동폭은 시험용액 F(pH 13.5)에서 3mV로 가장 낮게 나타났으며, 시험용액 A(pH 4)에서 30mV로 가장 크게 나타났다. 이 실험결과로부터 측정전위에 미치는 pH의 영향과 전위변동폭이 매우 적기 때문에 MnO₂ 기준전극의 전위 안정성은 매우 양호한 것을 알 수 있었다.

Fig. 4.8은 Mn(MnO₂)-물 시스템의 전위-pH도를 나타낸 것이다. Fig. 4.7에서 MnO₂ 기준전극에 대한 측정전위의 평균값과 변동폭을 표준수소 기준전극 기준으로 나타내었다. 시험용액 A(pH 4)에서는 측정전위값이 부식영역에 있으나, MnO₂가 환원반응($\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$)하여 산화상태가 +4 → +2로 되기 때문에 안정된 상태로 된다. 시험용액 B(pH 7)에서도 측정전위가 부식영역에 있으나, MnO₂가 환원반응($2\text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$)하여 산화상태가 +4 → +3 → +2로 되기 때문에 안정된 상태로 된다. 시험용액 C(pH 10)에서는 측정전위가 부동태영역에 있으며, MnO₂가 환원반응($2\text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$)하여 안정된 산화망가니즈(Mn₂O₃)로 된다. 시험용액 D(pH 12.5), E(pH 13), F(pH 13.5)에서는 측정전위값이 부동태영역에 있으며, MnO₂의 안정된 상태로 있다.

MnO₂ 기준전극은 제 3.3.2 절에 기술된 바와 같이 전극표면과 콘크리트환경 사이의 경계면에서 화학적 평형이 잘 이루어지므로 콘크리트환경에서는 다른 기준전극보다 안정성이 더 양호하였다고 사료된다. 따라서

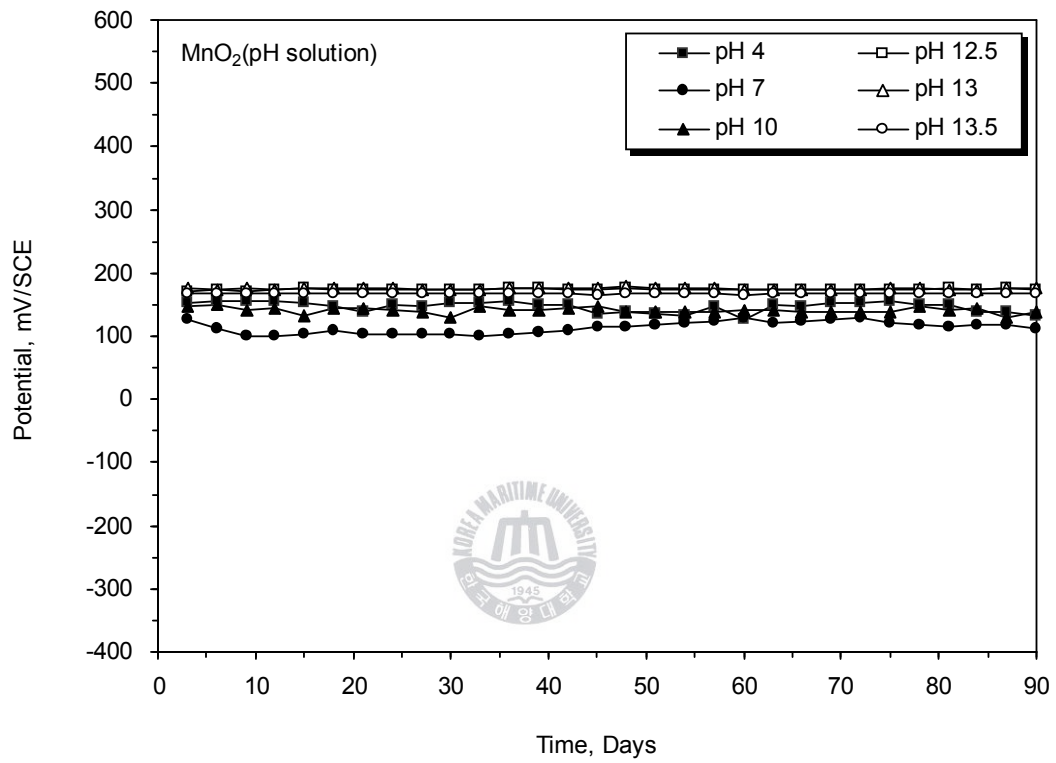


Fig. 4.7 Electrochemical stability of MnO₂ electrode with various pH solutions

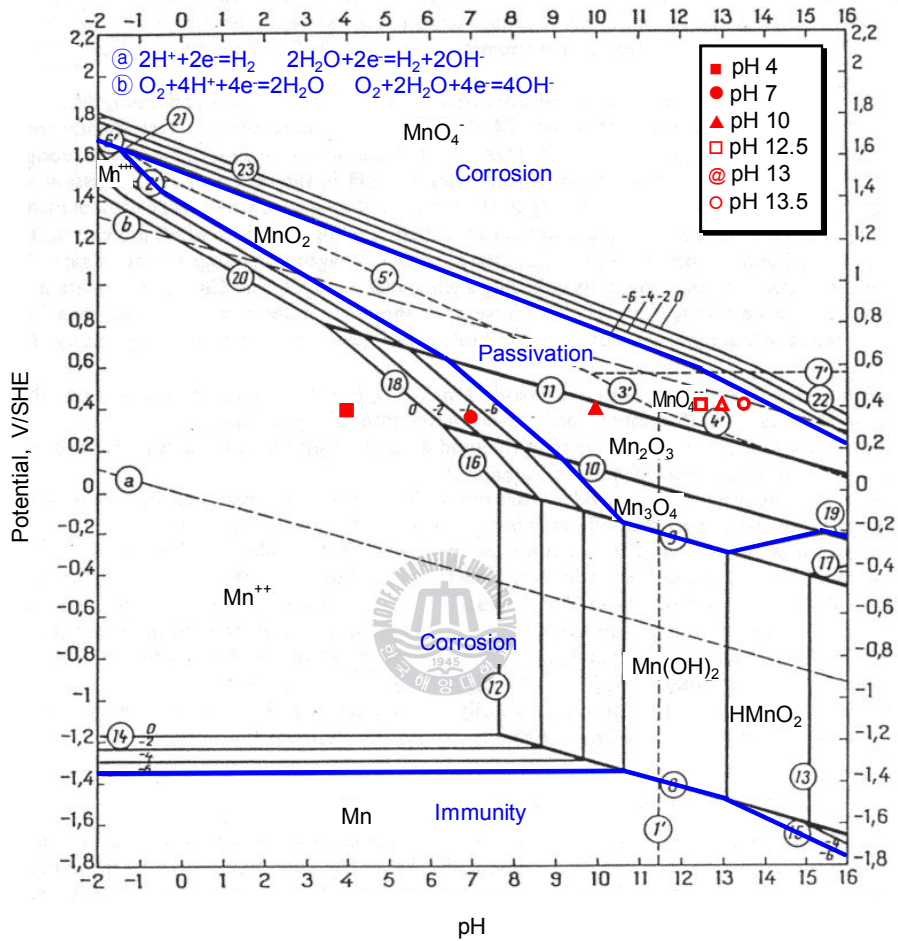


Fig. 4.8 Potential-pH equilibrium diagram for the system manganese-water, at 25°C

MnO₂ 기준전극은 콘크리트구조물의 부식모니터링을 위한 매설형 기준전극으로 가장 적합하다고 판단된다.

지금까지 실험결과를 종합해보면 콘크리트매설형 기준전극의 2가지 구비조건인 화학적 안정성(즉 주변 환경과의 반응에 의한 부식률이 적을 것)과 전기화학적 안정성(즉 전위값의 신뢰성)의 관점에서 MMO 기준전극과 MnO₂ 기준전극이 콘크리트구조물의 부식모니터링을 위한 매설형 기준전극으로 적합하다고 사료된다.

4.4 결론

아연, 흑연, MMO, MnO₂ 기준전극에 대해 중성화환경과 콘크리트환경에서 전위 안정성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 아연 기준전극은 중성화환경에서 전위변동이 심하였으며, 콘크리트환경에서도 전위 안정성은 나타냈으나, pH 환경에 따라 전위가 변하였고 표면성상도 시간에 따라 달라졌다. 따라서 콘크리트 매설형 기준전극으로 사용하기 위해서는 아연 기준전극을 용기로 감싸고 다공질의 마개를 통해서 전위가 측정되도록 할 필요가 있다고 사료된다.

(2) 흑연 기준전극은 중성화환경과 콘크리트환경에서 노출 후 초기에 전위변동이 심하였으며, 콘크리트환경에서도 pH 환경에 따라 전위차가 발생한 것으로 보아 기준전극에 적합한 재료는 아닌 것을 알 수 있었다. 그러나 흑연 기준전극은 콘크리트환경에서 염화물 존재 유무에 따른 부식생성물이나 표면성상의 변화는 관찰되지 않았다. 따라서 흑연 기준전극은 단기간의 부식모니터링에는 적합할 것으로 사료되며, 콘크리트구조물에 매설시 참 기준전극에 의해 전위 측정 결과를 보정(calibration)할 필요가 있다고 사료된다.

(3) MMO 기준전극은 중성화환경에서는 전위변동이 심하였으나, 콘크리트환경에서는 전위가 안정되었다. 따라서 MMO 기준전극은 콘크리트구조물에 대해 장수명의 매설형 기준전극으로 사용할 수 있다고 사료된다.

(4) MnO_2 기준전극은 중성화환경에서 전위변동이 심하였으며, 콘크리트환경에서는 안정된 전위가 나타났다. 따라서 MnO_2 기준전극은 콘크리트구조물의 부식모니터링을 위한 매설형 기준전극으로 가장 적합하다고 사료된다.

(5) 전기화학적 안정성 관점에서 보면 MMO 기준전극과 MnO_2 기준전극이 콘크리트구조물에 대한 매설형 기준전극으로써의 잠재적 사용 가능성이 가장 높다고 판단된다.



제 5 장 모르타르 매설 흑연, MMO 및 MnO₂ 기준전극의 전기화학적 특성

5.1 서론

제 3 장부터 제 4 장까지는 콘크리트구조물의 매설형 기준전극으로써 사용 가능한 재료를 표준화하기 위하여 무수은, 무염화물, 무황산으로 제작된 재료 중에서 콘크리트환경에 적합할 것으로 예상되는 아연, 흑연, MMO, MnO₂ 기준전극을 선정하였다. 이들 기준전극에 대해 염화물 존재 유무 하의 콘크리트중성화 모사용액 3종류(pH 4, pH 7, pH 10)와 콘크리트 환경용액 3종류(pH 12.5, pH 13.5, pH 13)에서 부식특성과 전기화학적 안정성을 연구하였다.

상기 실험결과 아연 기준전극은 염화물이 없는 콘크리트환경에서만 사용할 수 있으나 pH 환경에 따라 전위차가 많이 나타났고 표면성상이 시간에 따라 변하였다. 흑연 기준전극은 의사 기준전극으로써 노출 초기에 전위변동이 발생하였으며 콘크리트환경에서도 pH 환경에 따라 전위차가 나타났다. MMO와 MnO₂ 기준전극은 콘크리트환경에서 양극분극곡선에 안정한 부동태 영역을 가지며 전기화학적 안정성이 양호하게 나타났다.

대부분의 콘크리트구조물이 해양환경에 노출되어 있기 때문에 매설형 기준전극은 염화물 존재 하의 환경에서도 전기화학적 특성이 안정되어야 한다. 따라서 아연 기준전극은 염화물 존재 하의 콘크리트환경에서 전기화학적 특성이 불안정하게 나타났으므로 콘크리트구조물의 매설형 기준전극으로 적용하기 어렵다고 판단된다.

흑연, MMO, MnO₂ 기준전극은 염화물 존재 유무 하의 콘크리트환경에

서 부식특성과 전기화학적 안정성이 양호하게 나타났다. 따라서 이들 기준전극의 현장 적용성 검토를 위해서는 콘크리트환경에 직접 매설하여 전기화학적 안정성을 검토할 필요가 있다.

본 연구에서는 흑연, MMO, MnO_2 기준전극을 염화물 존재 유무 하의 모르타르에 매설하여 1년 동안 전위 안정성을 연구하였고, 모르타르에 매설된 기준전극에 대해 증류수, 천연해수, 3% NaCl에서 전기화학적 안정성을 연구하였다.

5.2 실험 방법

5.2.1 시험 재료

(1) 기준전극

흑연, MMO, MnO_2 기준전극이 실험에 사용되었으며, 사양과 제작방법은 제 3.2 절에 기술된 바와 같다.



(2) 공시체 재료

모르타르 공시체 제작을 위한 재료는 보통포틀랜드시멘트(OPC)[90]와 천연 잔골재[99]가 사용되었다. 시험용액으로 사용된 천연해수는 겨울(12월)에 경상남도 진해시 바다에서 채취하였다.

5.2.2 실험 방법

(1) 전위 안정성

기준전극은 높이 15 cm, 직경 5.5 cm인 원기둥 형태의 모르타르 공시체 중간에 매설되었다. 모르타르 공시체는 시멘트 : 모래 = 1 : 3, 물/시멘트 = 0.45로 하여 기계적 진동을 가하면서 반죽하였으며, 24시간 경과 후 모르타르 공시체를 거푸집에서 분리하고 충분한 시멘트 수화반응을 위해 28일간 증류수에서 양생시켰다. 또한 모르타르 공시체는 염화물이 없는 것과 시멘트 중량대비 3%의 염화물이 포함된 것을 제작하였다. 실험에 사용된 모르타르 공시체는 Fig. 5.1과 같다.

Fig. 5.2는 전위 안정성 실험장치의 개요도를 나타낸 것이다. 전위 안정성 실험을 위해 모르타르 공시체를 실험실 환경에 노출시켰으며, 개로전위(OCP)측정은 포화카로멜 기준전극(SCE)과 디지털전압계를 이용하여 1년 동안 주기적으로 모니터링하였다.

(2) 동전위분극 특성

기준전극은 높이 10 cm, 직경 5.5 cm인 원기둥 형태의 모르타르 공시체 중간에 매설되었다. 모르타르 공시체는 전위 안정성 실험시의 제작방법과 같으며, 실험에 사용된 모르타르 공시체는 Fig. 5.3과 같다.

Fig. 5.4는 동전위분극특성 실험장치의 개요도를 나타낸 것이다. 동전위 분극특성 실험은 보편적인 3-전극 시스템을 이용하였다. 작동전극은 모르타르에 매설된 기준전극을 사용하였으며, 다공성의 원통형 스테인리스판과 포화카로멜 기준전극(SCE)을 각각 보조전극과 기준전극으로 사용하였다. 동전위 분극특성 실험은 모르타르에 매설된 기준전극을 증류수, 천연해수, 3% NaCl에 각각 침지시키고, 1시간 동안 개로전위가 안정되는 것을 확인한 후, 음극분극곡선과 양극분극곡선 모두 정전위측정장치(1480 Multistat, Solartron)와 컴퓨터로 구성된 시스템을 이용해 동전

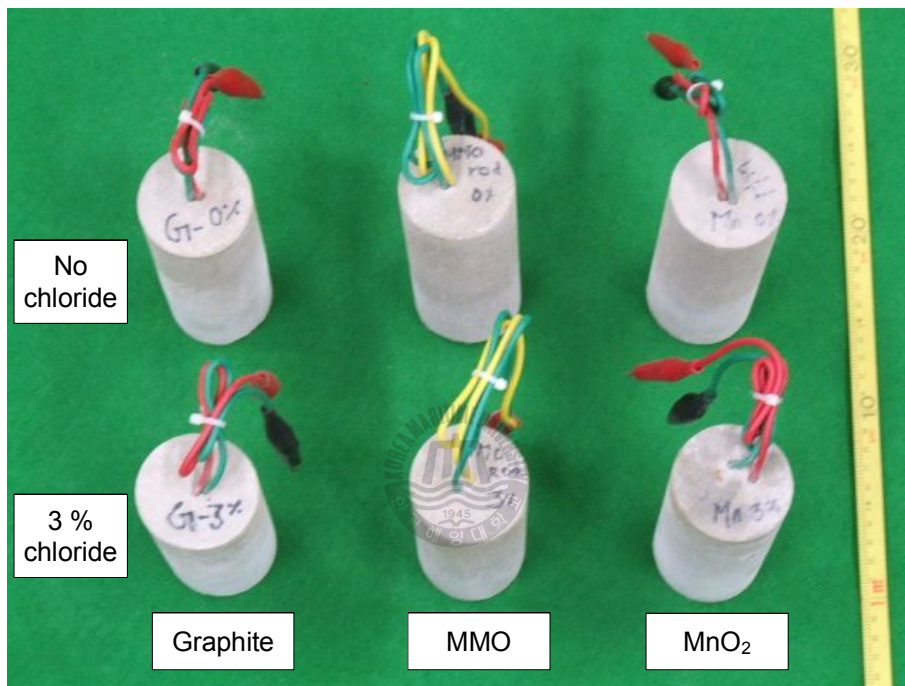


Fig. 5.1 Mortar specimens for potential-time behaviour experiments

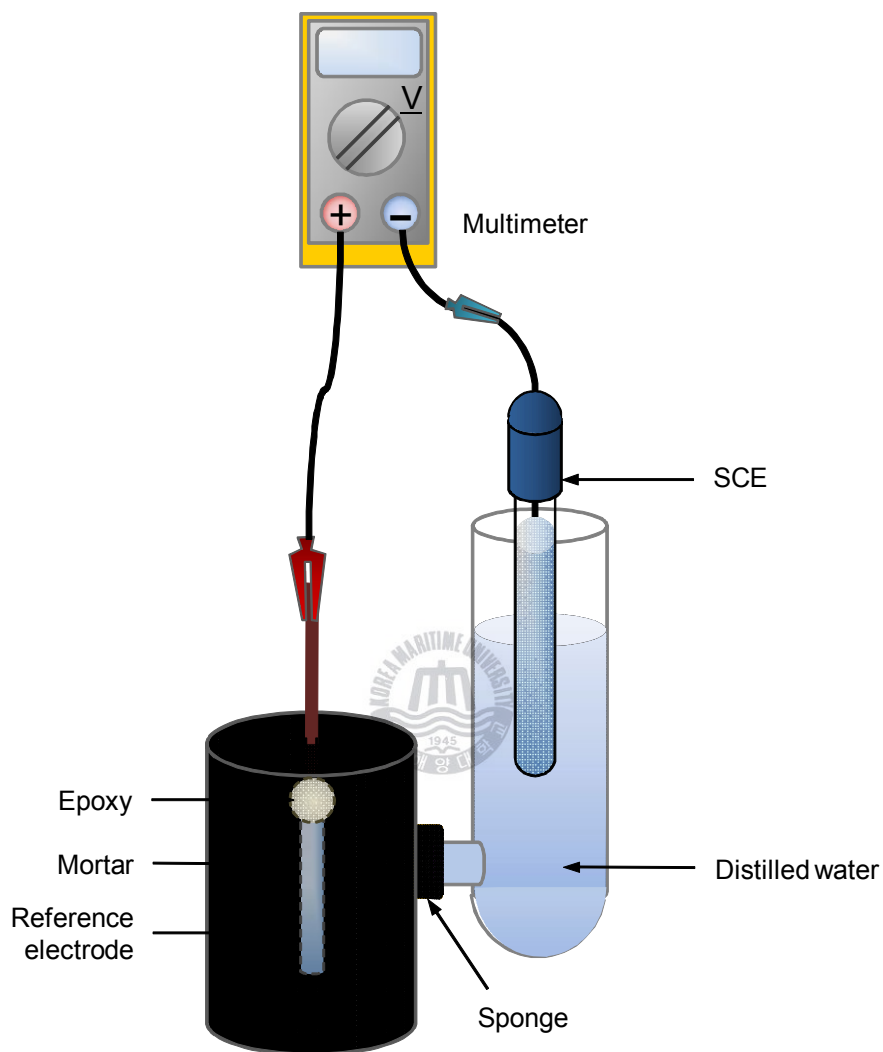


Fig. 5.2 Schematic diagram of experimental apparatus for potential-time behaviour

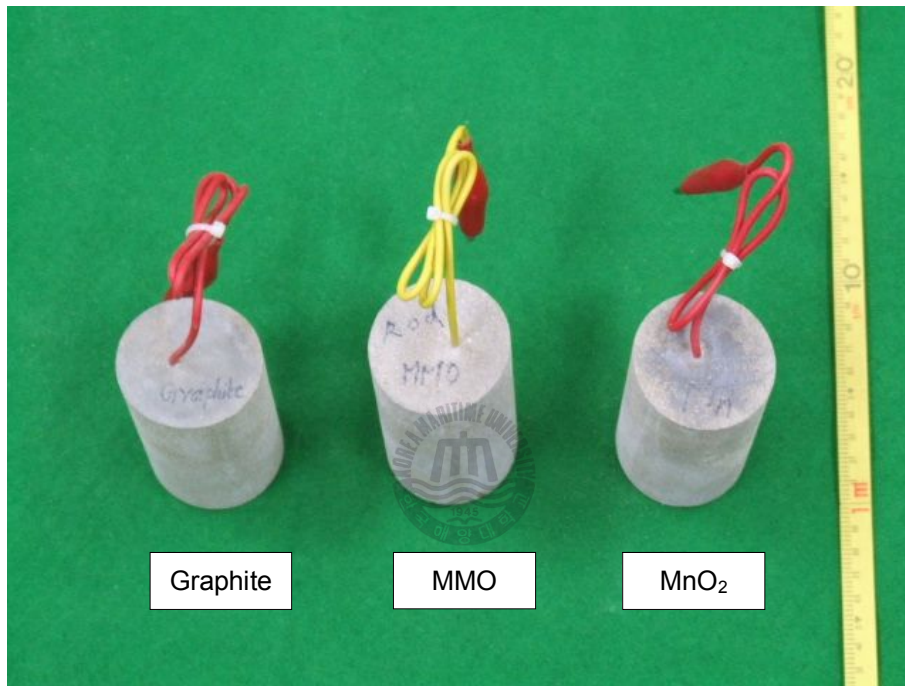


Fig. 5.3 Mortar specimens for potentiodynamic polarization tests

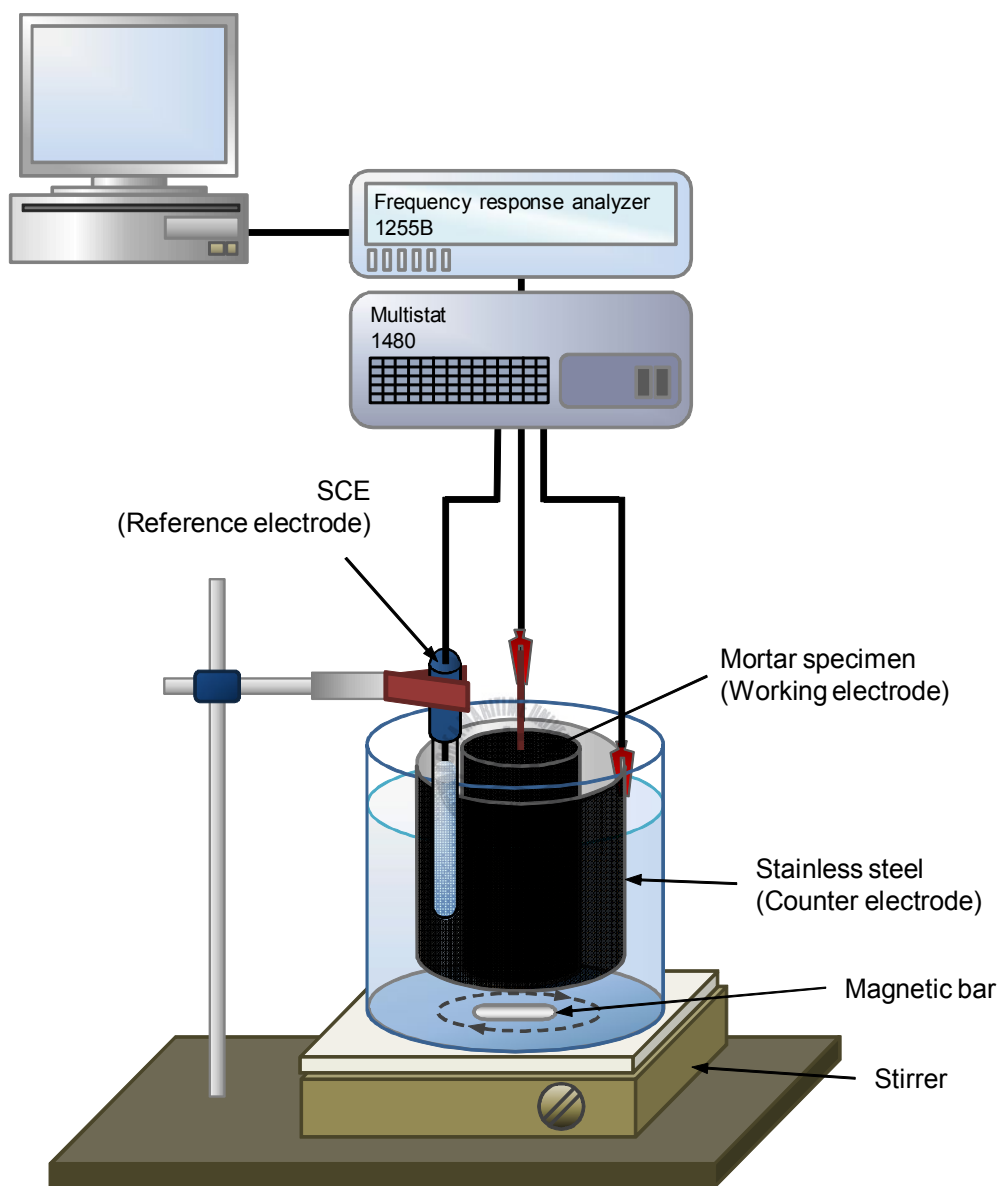


Fig. 5.4 Schematic diagram of experimental apparatus for potentiodynamic polarization

위법으로 기록하였다. 이때 전위주사속도는 1 mV/s이었으며, 실험온도는 25 ± 1 °C이었다.

(3) 임피던스 거동

동전위분극특성 실험과 동일한 실험 구성을 임피던스 측정에 이용하였다. 임피던스 측정은 정전위측정장치(1480 Multistat, Solartron)와 주파수응답분석기(1255-B frequency response analyzer, Solartron)와 컴퓨터로 구성된 시스템을 이용하였다. 임피던스 실험주파수범위는 0.01 Hz ~ 1 MHz이었으며, 실험결과는 Nyquist 그래프를 이용하여 분석하였다.

5.3 실험 결과 및 고찰

5.3.1 전위 안정성

염화물 존재 유무 하의 모르타르에 매설된 흑연, MMO, MnO₂ 기준전극의 전위 안정성을 1년의 노출기간 동안 모니터링하였다.

Fig. 5.5는 염화물이 없는 모르타르와 3% 염화물 존재하의 모르타르에 매설된 기준전극의 전위 안정성을 나타낸 것이다. 흑연 기준전극은 염화물이 없는 모르타르와 3% 염화물 존재하의 모르타르에서 측정된 전위 평균값이 각각 29 mV/SCE와 -29 mV/SCE로 나타났으며, 전위변동폭은 각각 57 mV와 55 mV로 나타났다. 노출기간 동안 전위가 등락하면서 계속 변동하는 경향이 관찰되었다. MMO 기준전극은 염화물이 없는 모르타르와 3% 염화물 존재하의 모르타르에서 측정된 전위 평균값은 각각 -117 mV/SCE와 -130 mV/SCE이었으며, 전위변동폭은 각각 47mV와 50mV로 나타났다. 노출 후 2개월까지는 전위값이 하강하였으며 그 이후에는 안정되는 경

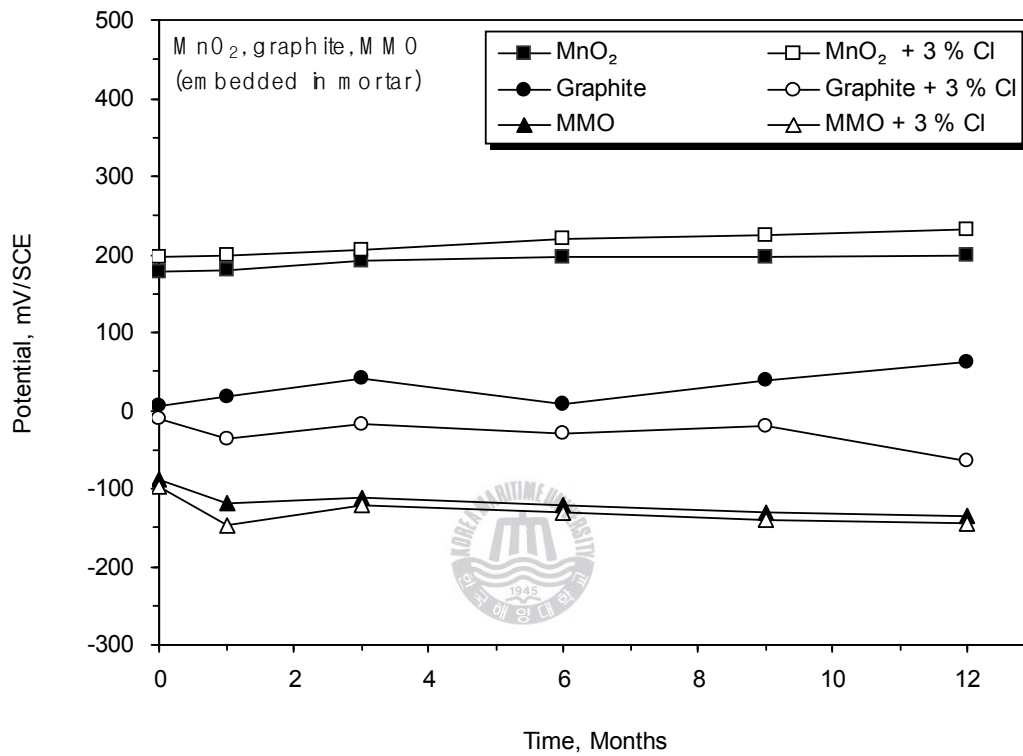


Fig. 5.5 Electrochemical stability of embedded electrodes in mortar for one year with and without chloride

향이 관찰되었다. MnO_2 기준전극은 염화물이 없는 모르타르와 3% 염화물 존재하의 모르타르에서 측정된 전위 평균값이 각각 190 mV/SCE와 212 mV/SCE로 나타났으며, 전위변동폭은 각각 21 mV와 33 mV로 나타났다. 노출기간 동안 매우 안정된 전위가 관찰되었다.

Fig. 5.6~Fig. 5.8은 흑연, MMO, MnO_2 기준전극에 대한 수용액에서의 전위-pH도를 각각 나타낸 것이며, Fig. 5.5에서 각 기준전극에 대한 측정전위의 평균값과 변동폭을 표준수소 기준전극 기준으로 나타내었다. Fig. 5.6의 탄소(흑연)-물 시스템의 전위-pH도에서 측정전위값이 부식영역에 있으나, 흑연의 산화반응($\text{C} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^-$, CO_3^{2-} ; carbonate ion)으로 생성된 탄산이온(CO_3^{2-})이 모르타르속의 칼슘이온(Ca^{2+})과 결합하여 흑연 표면에 탄산칼슘(CaCO_3)이 부동태피막으로 석출되며, 이 부동태피막은 염화물의 영향으로 일부 파괴되지만 전반적인 부식진행을 억제하는 것으로 사료된다. Fig. 5.7의 이리듐(MMO)-물 시스템의 전위-pH도에서 측정전위값이 불활성영역에 있으며, 이리듐산화물의 환원반응($\text{IrO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Ir} + 2\text{H}_2\text{O}$)으로 안정할 것으로 사료된다. Fig. 5.8의 Mn(MnO_2)-물 시스템의 전위-pH도에서 측정전위값이 부동태영역에 있으며, MnO_2 의 안정된 상태로 있다. 모르타르에 매설된 흑연, MMO, MnO_2 기준전극에 대해 전위 안정성 실험결과 전위값에 미치는 염화물의 영향은 미소한 것으로 관찰되었다.

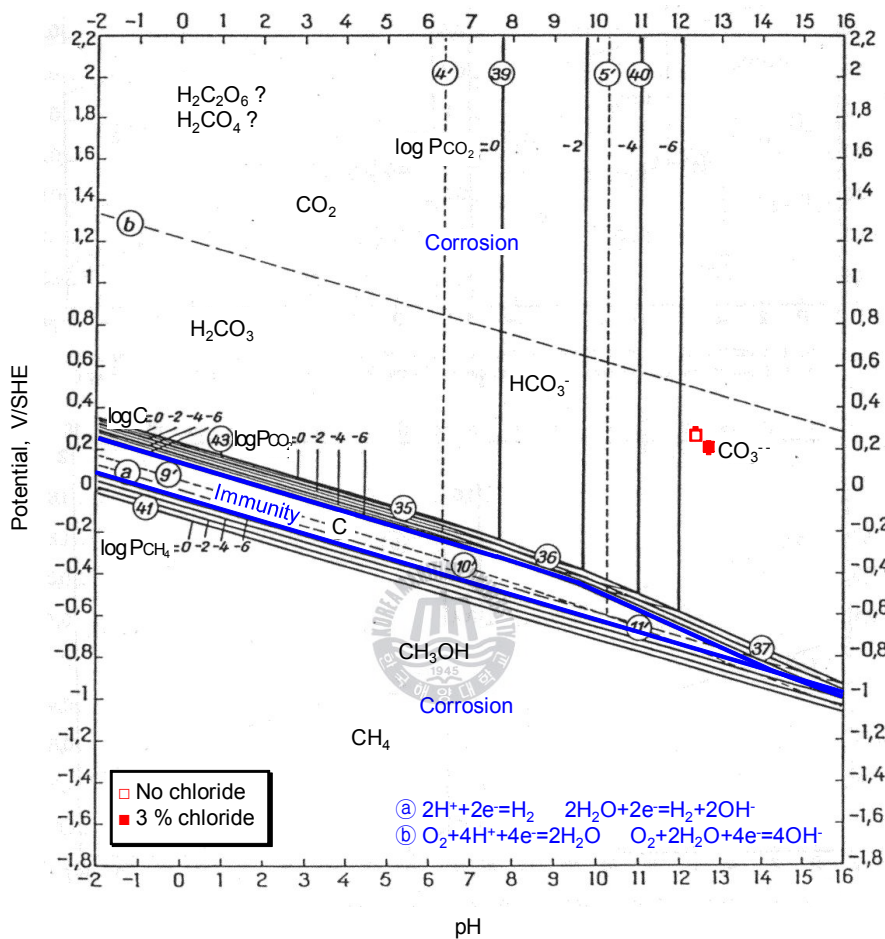


Fig. 5.6 Potential-pH equilibrium diagram for the system graphite-water, at 25 °C

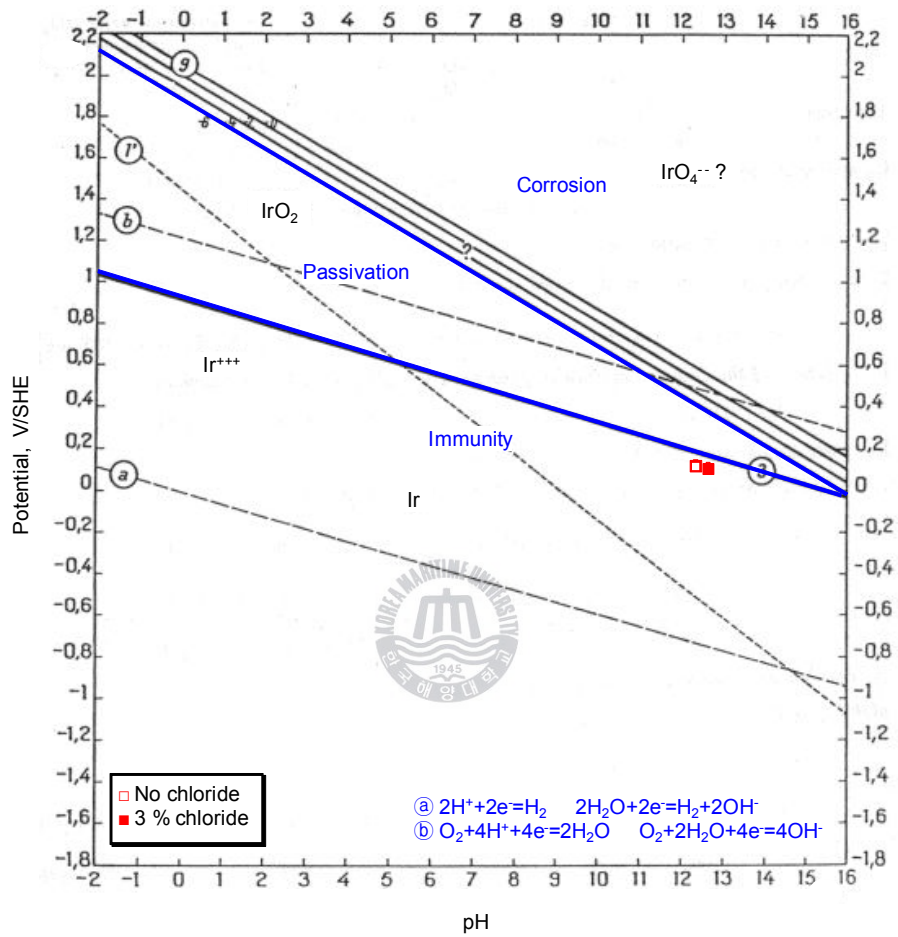


Fig. 5.7 Potential-pH equilibrium diagram for the system iridium-water, at 25 °C

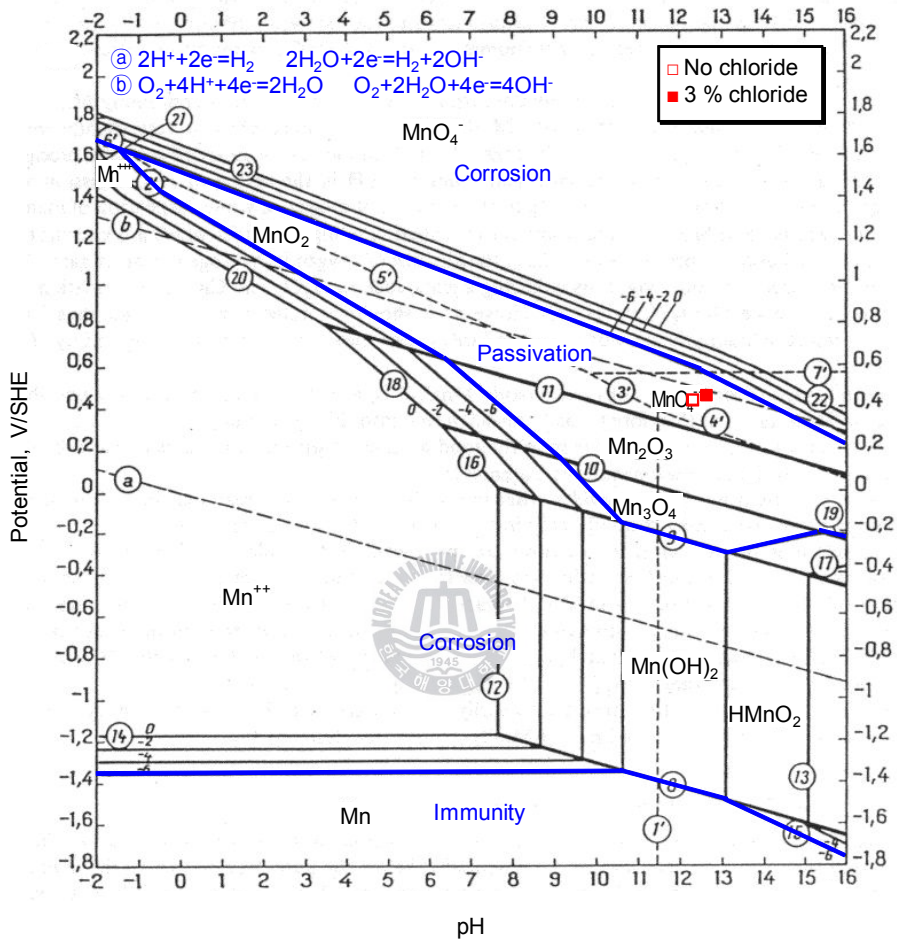


Fig. 5.8 Potential-pH equilibrium diagram for the system manganese-water, at 25 °C

5.3.2 동전위분극 특성

Fig. 5.9~Fig. 5.11은 증류수, 천연해수, 3% NaCl에서 모르타르에 매설된 흑연, MMO, MnO₂ 기준전극의 동전위분극특성곡선을 나타낸 것이다. Table 5.1은 정전위측정장치(1480 Multistat, Solartron)와 컴퓨터로 구성된 시스템에서 동전위분극 특성 분석프로그램을 이용하여 동전위분극 특성곡선의 부식전류밀도와 부식전위의 계산 결과를 나타낸 것이다.

Fig. 5.9에서 흑연 기준전극의 부식전류밀도는 증류수, 천연해수, 3% NaCl에서 각각 407 nA/cm², 382 nA/cm², 429 nA/cm²이었다. 흑연 기준전극은 3종류 환경에서 유사한 분극 거동이 나타났으며, 양극분극곡선에서 부식전류밀도가 1~2 μA/cm²일 때 모두 부동태 영역이 관찰되었다. 또한 염화물이 부식전류밀도에 거의 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

Fig. 5.10에서 MMO 기준전극의 부식전류밀도는 증류수, 천연해수, 3% NaCl에서 각각 42.6 μA/cm², 67.7 μA/cm², 49.1 μA/cm²이었다. MMO 기준전극은 3종류 환경에서 유사한 분극 거동을 보였으며, 양극분극곡선에서 안정된 부동태 부분이 관찰되었다. 또한 염화물이 부식전류밀도에 영향을 거의 미치지 않음을 알 수 있었다.

Fig. 5.11에서 MnO₂ 기준전극의 부식전류밀도는 증류수, 천연해수, 3% NaCl에서 각각 5.6 μA/cm², 39.3 μA/cm², 53.8 μA/cm²이었다. MnO₂ 기준전극은 3종류 환경에서 유사한 분극 거동을 보였으며, 양극분극곡선에서 안정된 부동태 상태가 관찰되었다. 또한 염화물이 부식전류밀도에 미치는 영향은 미미하지만, 부식전위에 미치는 영향은 거의 없다고 판단된다.

흑연, MMO, MnO₂ 기준전극의 동전위분극 특성 실험결과 3종류 환경에서 분극 거동이 모두 유사하게 나타난 것은 모르타르 공시체가 건전한

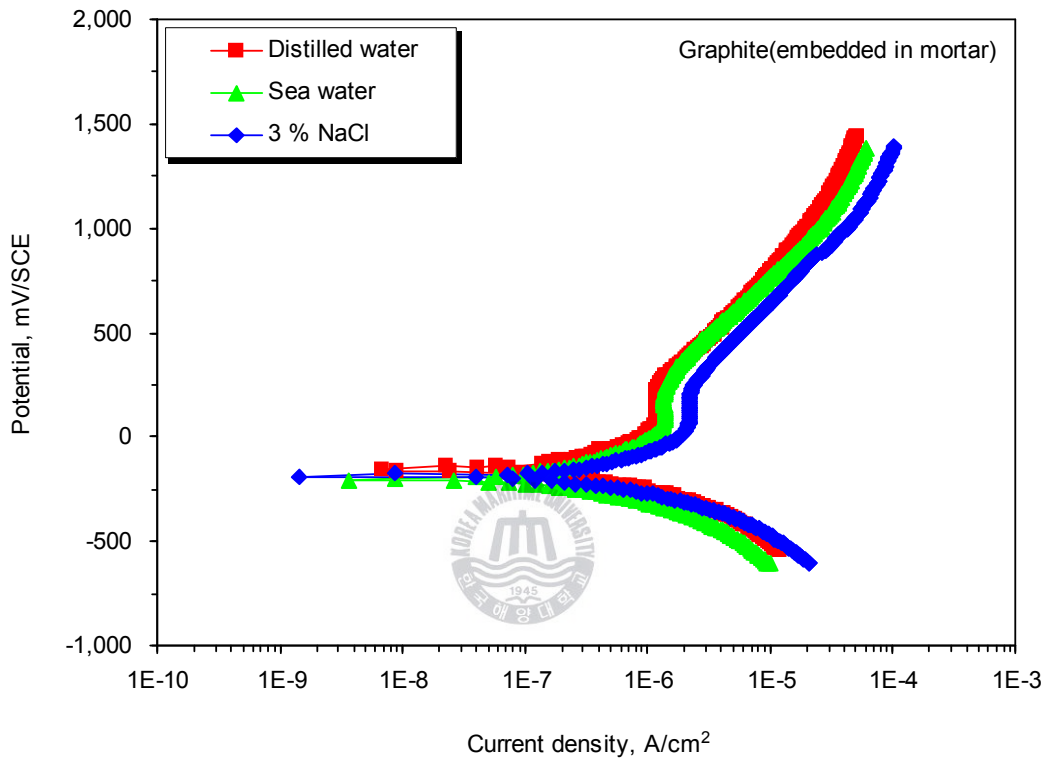


Fig. 5.9 Potentiodynamic curves of graphite electrode embedded in mortar in distilled water, natural seawater and 3% NaCl

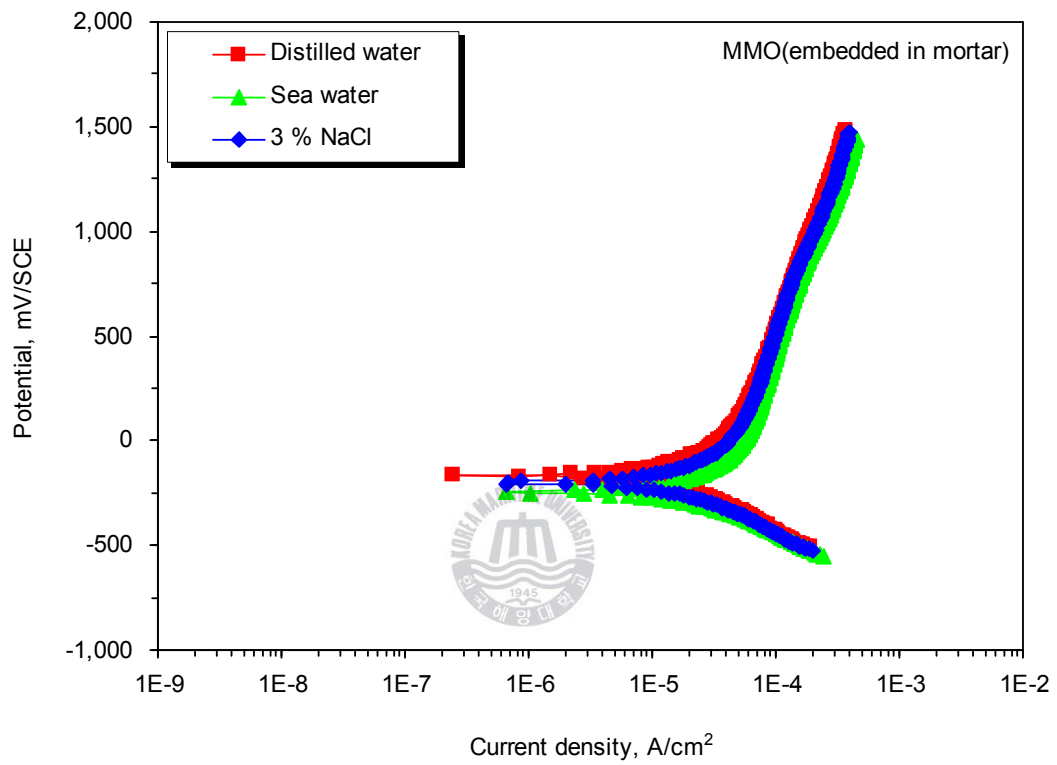


Fig. 5.10 Potentiodynamic curves of MMO electrode embedded in mortar in distilled water, natural seawater and 3% NaCl

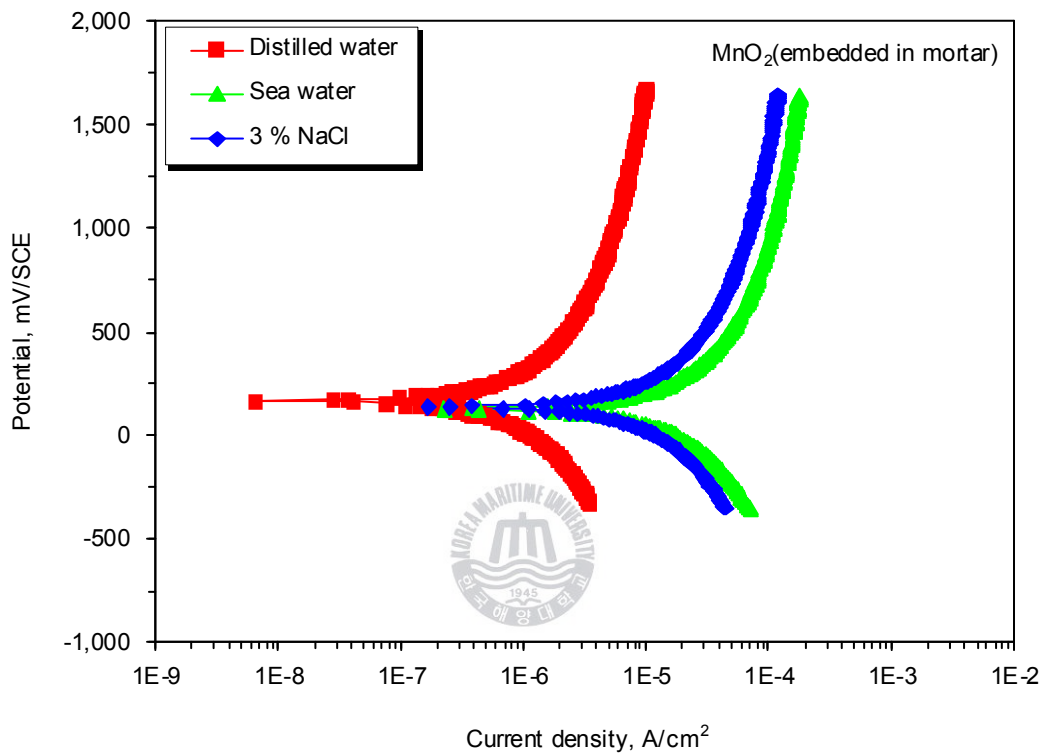


Fig. 5.11 Potentiodynamic curves of MnO₂ electrodes embedded in mortar in distilled water, natural seawater and 3% NaCl

Table 5.1 Corrosion current density and corrosion potential data for electrodes embedded in OPC mortar in distilled water, natural seawater and 3% NaCl

Medium	Graphite electrode		MMO electrode		MnO ₂ electrode	
	Corrosion current density (nA/cm ²)	Corrosion potential (mV/SCE)	Corrosion current density (μA/cm ²)	Corrosion potential (mV/SCE)	Corrosion current density (μA/cm ²)	Corrosion potential (mV/SCE)
Distilled Water	245	-157	42.6	-164	5.6	165
Natural Sea water	352	-202	67.7	-246	39.3	127
3% NaCl	166	-185	49.1	-200	53.8	137

상태에 있기 때문이라고 생각되며, 시간의 경과에 따라 모르타르의 열화나 전극의 부식이 발생하면 그 경향은 많이 달라질 수 있을 것으로 사료된다.

5.3.3 임피던스 거동

Fig. 5.12~Fig. 5.14는 증류수, 천연해수, 3% NaCl에서 모르타르에 매설된 흑연, MMO, MnO₂ 기준전극에 대한 Nyquist 선도를 나타낸 것이다. 공통적으로 모든 Nyquist 선도의 고주파영역에서 찌그러진 반원과 저주파영역에서의 Warburg line이 관찰되었다. 대표적으로 증류수에서 측정된 임피던스 거동의 형태와 크기가 천연해수와 3% NaCl에서 측정된 것과 유사하였다. 고주파영역에서의 반원에 해당하는 분극저항은 시험용액에 따라 큰 차이가 없었으며, 저주파영역에서는 일정위상요소(CPE)가 존재하고 다른 어드미턴스요소는 없는 것으로 관찰되었다. 동전위분극특성 실험에서 알 수 있었던 바와 같이 모르타르 공시체가 건전한 상태에서 흑연, MMO, MnO₂ 기준전극의 임피던스 거동은 실험한 3종류 환경에서 유사하게 나타났으며, 시간의 경과에 따라 모르타르의 열화나 전극의 부식이 발생하면 그 경향은 많이 달라질 수 있을 것으로 사료된다.

앞선 콘크리트 환경용액의 실험결과로부터 알 수 있었던 바와 같이 흑연 기준전극의 전기화학적 특성은 수용액의 용존산소에 의해 산화환원반응이 지배되므로, 모르타르에서의 전기화학적 특성도 용존산소함유량에 의존할 것으로 사료된다. 모르타르가 장기간 노출되면 주변 환경 변화에 따라 반복적인 습윤·건조 과정으로 인해 모르타르의 균질성도 영향을 받으므로 전위는 지속적으로 변동될 것으로 판단된다. MMO 기준전극의

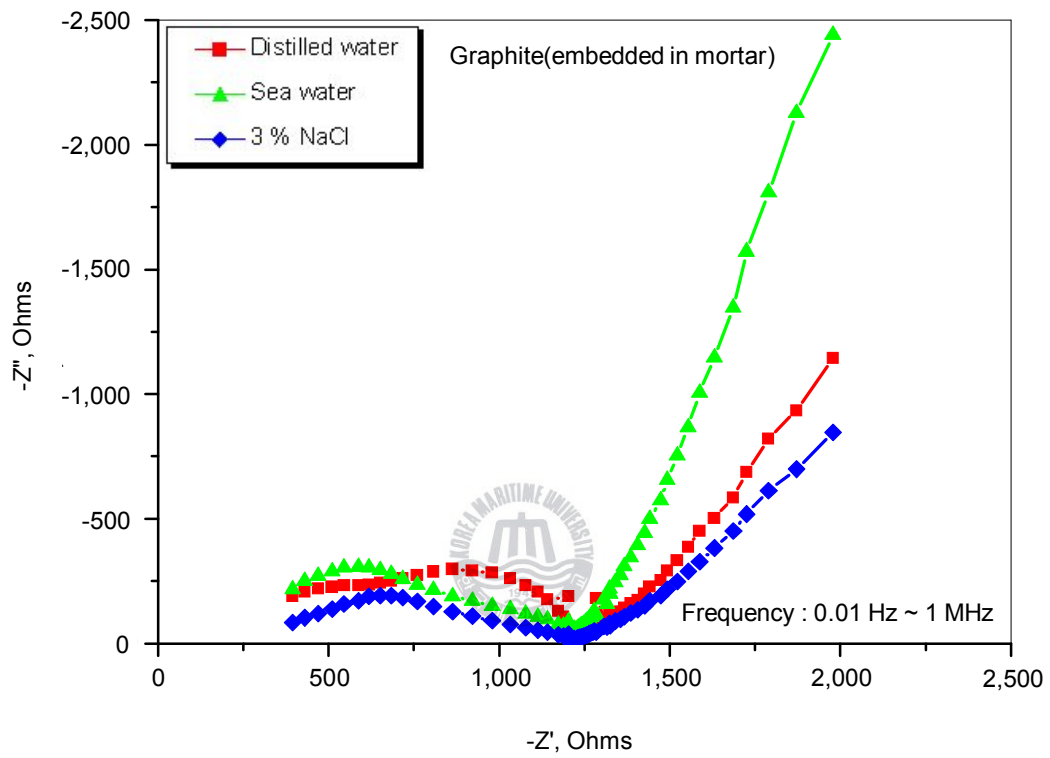


Fig. 5.12 Impedance behaviour of graphite electrode embedded in mortar

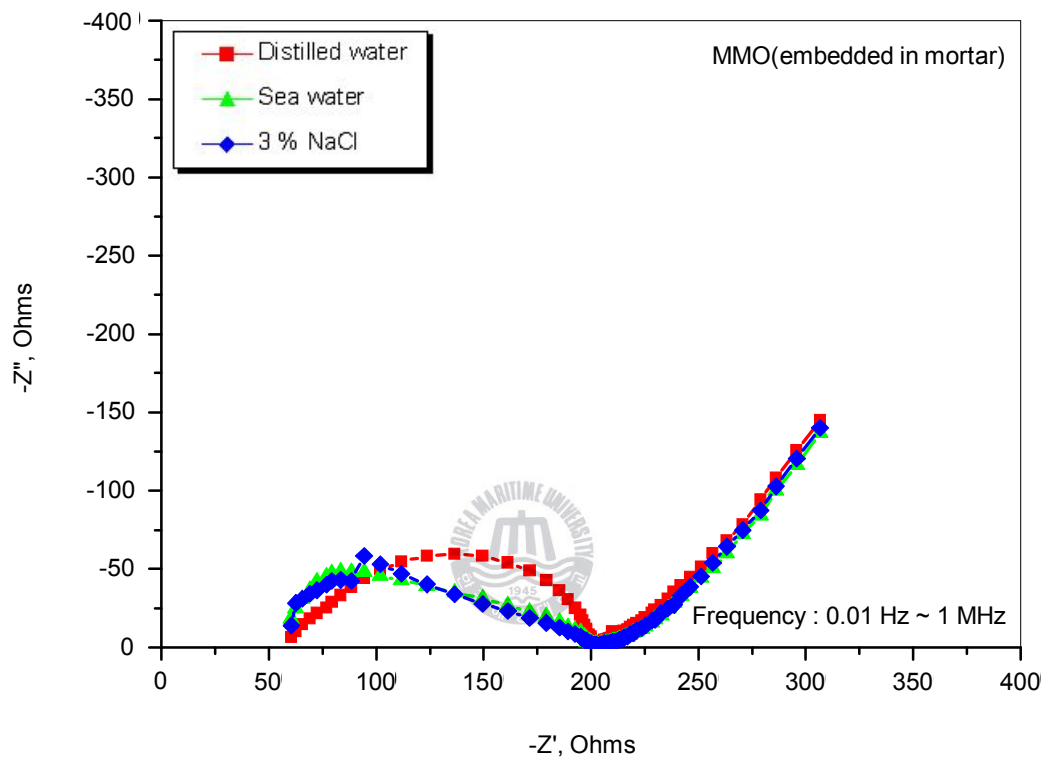


Fig. 5.13 Impedance behaviour of MMO electrode embedded in mortar

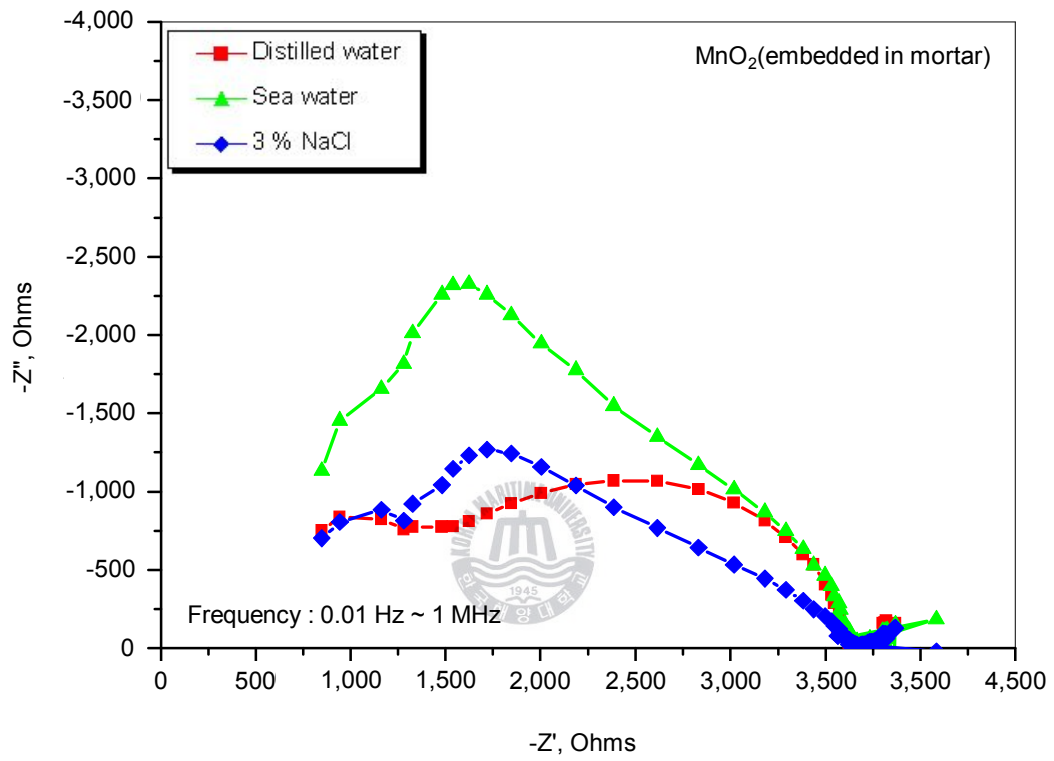


Fig. 5.14 Impedance behaviour of MnO₂ electrode embedded in mortar

전위 안정성은 모르타르 중 이리듐-물 시스템 관계에 따를 것으로 추정되며, 전위-pH도에서 MMO 기준전극의 전위는 이리듐산화물과 전극표면 사이의 평형($\text{Ir}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{IrO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$)에 의존할 것으로 사료된다. MnO_2 기준전극의 안정성은 $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$ 평형전위에 의해 결정되며, 제 3.3.2 절에 기술된 바와 같이 전극표면과 주변 모르타르 사이의 경계면에서 화학적 평형이 잘 이루어졌기 때문에 양호한 성능을 나타냈다고 판단된다.

지금까지 실험결과를 종합해보면 증류수, 천연해수, 3% NaCl에서 모르타르에 매설된 흑연, MMO, MnO_2 의 전위 안정성을 비교한 결과 $\text{MnO}_2 > \text{MMO} > \text{흑연}$ 순이었다.

MMO 기준전극은 물리적으로 강하고 기준전극으로서 요구되는 전기화학적 안정성을 가졌으며, MnO_2 기준전극은 콘크리트환경에 대해 참 기준전극이므로, 두 기준전극은 콘크리트구조물의 부식모니터링을 위한 매설형 기준전극으로 적합하다고 사료된다. 흑연 기준전극은 콘크리트구조물의 단기간 모니터링과 상대 전위 측정에는 사용가능할 것으로 판단된다.

5.4 결론

흑연, MMO, MnO_2 기준전극을 염화물 존재 유무 하의 모르타르에 매설하여 1년 동안 전위 안정성을 고찰하고, 모르타르에 매설된 기준전극에 대해 증류수, 천연해수, 3% NaCl에서 전기화학적 안정성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 흑연 기준전극은 염화물이 없는 모르타르와 3% 염화물 존재하의 모르타르에서 노출기간 동안 전위가 등락하면서 계속 변동하는 것이 관

찰되었다. 또한 부식전류밀도는 증류수, 천연해수, 3% NaCl에서 382 ~ 429 nA/cm² 범위이며 동전위분극거동은 유사하였다. 양극분극영역에서 모두 부동태가 관찰되었으며 염화물의 영향은 거의 없었다. 따라서 흑연 기준전극은 콘크리트환경 변화에 안정적이지 못하고 민감하게 반응하였다.

(2) MMO 기준전극은 염화물이 없는 모르타르와 3% 염화물 존재하의 모르타르에서 노출 초기 전위가 변동하였으나 일정기간 후 안정되었다. 또한 부식전류밀도는 증류수, 천연해수, 3% NaCl에서 42.6 ~ 67.7 μA/cm² 범위이며 동전위분극거동은 유사하게 나타났다. 양극분극영역에서 모두 부동태가 관찰되었으며 염화물의 영향은 적었다. 따라서 MMO 기준전극은 모르타르에서 대해 성능이 양호하며, 또한 물리적으로 강하고 기준전극에 요구되는 전기화학적 특성을 충분히 가졌다고 판단된다.

(3) MnO₂ 기준전극은 염화물이 없는 모르타르와 3% 염화물 존재하의 모르타르에서 시험기간 동안 전위가 안정하였다. 또한 부식전류밀도는 증류수, 천연해수, 3% NaCl에서 5.6 ~ 53.8 μA/cm²로 매우 적었으며, 동전위분극거동은 유사하게 나타났다. 양극분극영역에서 모두 부동태가 관찰되었으며 염화물의 영향은 거의 없었다. 따라서 MnO₂ 기준전극은 모르타르에서 아주 안정되고 신뢰성 있는 기준전극이라고 사료된다.

(4) 상기 실험결과 MMO와 MnO₂ 기준전극은 콘크리트구조물의 부식모니터링을 위한 매설형 기준전극으로 적합하다고 판단된다.

제 6 장 콘크리트 매설 환경 중 부식모니터링용 MnO_2 기준전극에 대한 장기적 안정성 평가

6.1 서론

제 5 장에서는 흑연, MMO, MnO_2 기준전극을 염화물 존재 유무 하의 모르타르에 매설하여 1년 동안 전위 안정성을 고찰하고, 모르타르에 매설된 기준전극에 대해 증류수, 천연해수, 3% NaCl에서 전기화학적 안정성을 고찰하였다.

이상의 실험결과 흑연 기준전극의 전기화학적 특성은 모르타르 중 용존산소함유량에 의존하며 장기 노출시 주변 환경 변화에 따른 모르타르의 균질성 변화로 지속적인 전위 변동이 추정되므로 콘크리트구조물의 단기간 모니터링과 상대 전위 측정에는 유용할 것으로 사료되었다. 반면에 MMO와 MnO_2 기준전극은 모르타르에 대해 성능이 더 양호하게 나타났으므로 콘크리트구조물의 부식모니터링을 위한 매설형 기준전극으로 더 적합하다고 판단되었다.

여기에서 MMO 기준전극에 대한 물리적·전기화학적 특성은 잘 알려져 있으며 현재 콘크리트 전기방식용 외부전원식 양극으로 사용되고 있다. 그러나 MnO_2 기준전극에 대한 장기신뢰성 데이터는 잘 알려져 있지 않다. 따라서 MnO_2 기준전극에 대해서는 콘크리트 매설상태에서 장기 신뢰성 시험이 더 필요하다고 사료된다.

본 연구에서는 MnO_2 기준전극을 염화물 존재 유무 하의 콘크리트에 매설하여 18개월 동안 장기적 안정성 시험을 하였다.

6.2 실험 방법

6.2.1 시험 재료

(1) 기준전극

MnO_2 기준전극이 실험에 사용되었으며, 사양과 제작방법은 제 3.2 절에 기술된 바와 같다.

(2) 시험용액

MnO_2 기준전극의 균일성을 확인하기 위하여 대표적 콘크리트환경인 포화수산화칼슘용액(Sat. CaO)을 시험용액으로 사용하였다. 포화수산화칼슘용액은 탄산염을 제거하기 위하여 고온 가열한 산화칼슘(CaO) 분말을 증류수에 포화시켜 조성하였다.



(3) 공시체 재료

콘크리트 공시체 제작을 위한 재료는 보통포틀랜드시멘트(OPC)[90], 굵은 골재와 천연 잔골재[99]가 사용되었다. 굵은 골재와 잔골재는 증류수로 세척한 후 건조시켜 사용하였다.

6.2.2 실험 방법

(1) MnO_2 기준전극의 균일성

MnO_2 기준전극의 균일성은 시험용액에 기준전극시편을 침지 후 포화카로멜 기준전극(SCE)과 디지털전압계를 이용하여 개로전위(OCP)를 측정하

였다. 실험 중 pH를 일정하게 유지하기 위해 산화칼슘(CaO)을 적정하게 첨가하였다.

(2) 콘크리트 매설 MnO_2 기준전극의 장기적 노출 시험

콘크리트 압축강도 20 MPa(물/시멘트 = 0.5, 시멘트 : 모래 : 자갈 = 1 : 2.3 : 3.2)의 콘크리트 설계배합[100]으로 가로 10 cm × 세로 10 cm × 높이 10 cm 크기의 정육면체 콘크리트 공시체를 제작하였다. 콘크리트 공시체에는 직경 12 mm의 이형철근과 MnO_2 기준전극을 함께 매설하였다. 콘크리트 공시체는 배합된 재료에 기계적 진동을 가하면서 반죽하였으며, 24시간 경과 후 콘크리트 공시체를 거푸집에서 분리하고 충분한 시멘트 수화반응을 위해 28일간 증류수에서 양생시켰다. 콘크리트 공시체는 염화물이 없는 것과 시멘트 중량대비 3%의 염화물이 포함된 것을 제작하였다. 실험에 사용된 콘크리트 공시체는 Fig. 6.1과 같다.

Fig. 6.2는 전위 안정성 실험장치의 개요도를 나타낸 것이다. 전위 안정성 실험을 위해 콘크리트 공시체를 실험실 환경에 노출시켰으며, 개로 전위(OCP) 측정은 매설 MnO_2 기준전극 대비 매설 철근의 전위를 디지털 전압계를 이용하여 18개월 동안 주기적으로 모니터링하였다.

6.3 실험 결과 및 고찰

6.3.1 MnO_2 기준전극의 균일성

MnO_2 기준전극의 균일성 실험은 포화수산화칼슘용액(pH 12.5)에서 자

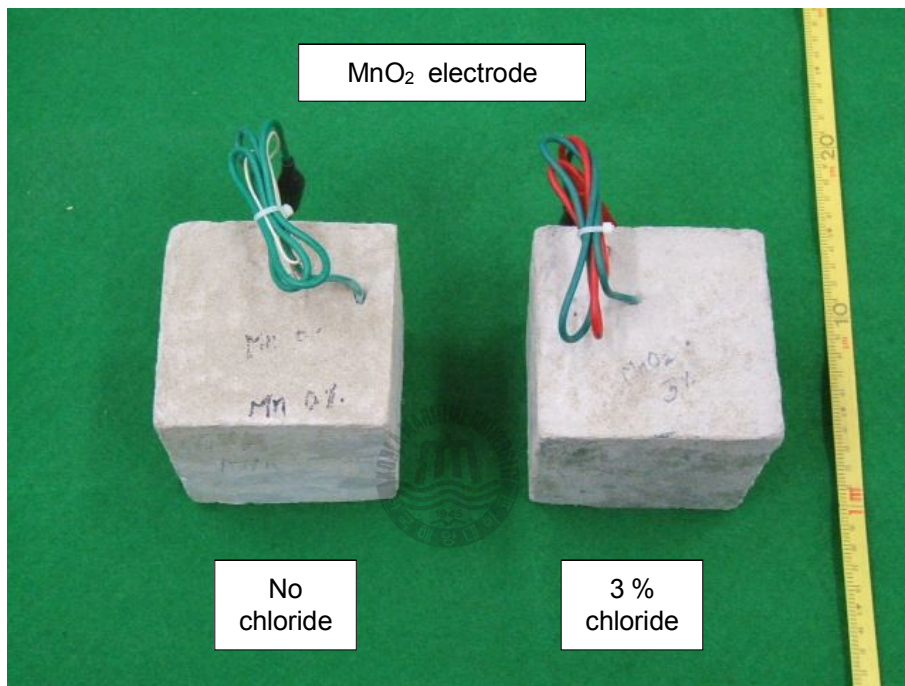


Fig. 6.1 Concrete specimens for potential-time behaviour experiments

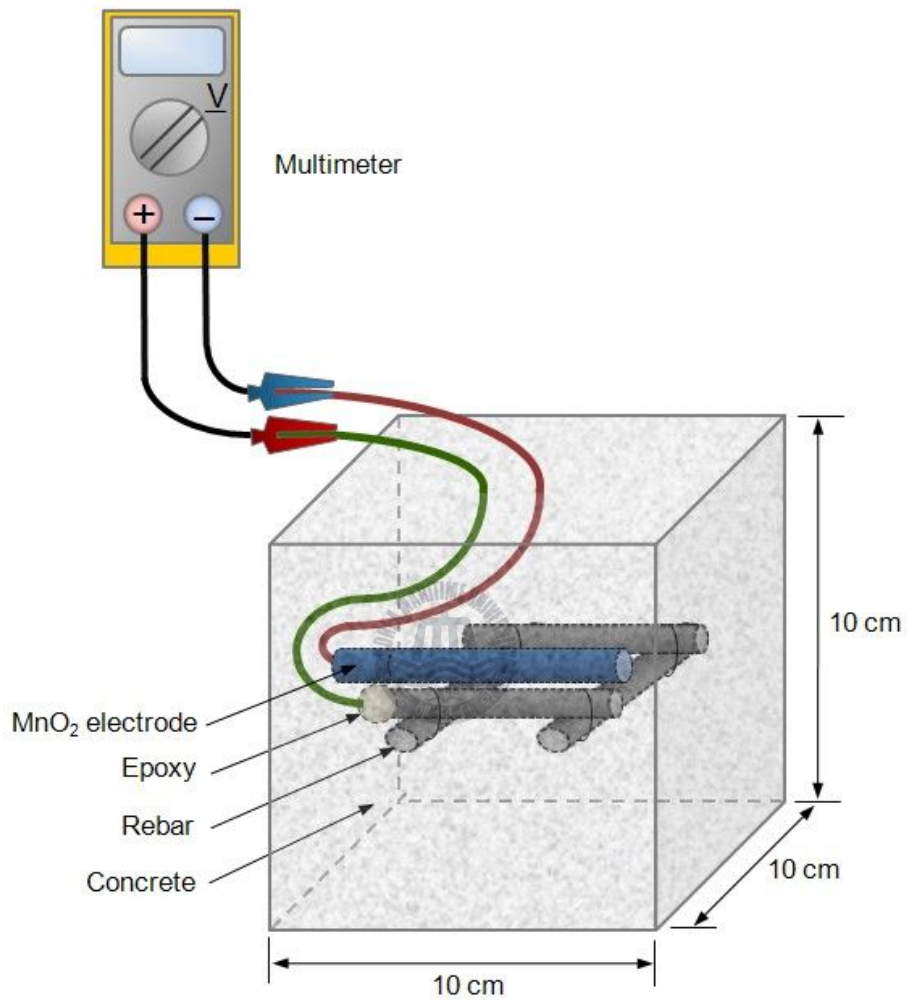


Fig. 6.2 Schematic diagram of experimental apparatus for monitoring potential-time behaviour

체 제작한 MnO_2 기준전극의 전위를 측정하였다. Fig. 6.3은 포화수산화칼슘용액(pH 12.5)에서 MnO_2 기준전극의 균일성 실험결과를 나타낸 것이다. 실험을 위해 제작한 30개의 MnO_2 기준전극 중에서 17개(60%)는 175 mV/SCE, 8개(24%)는 172 mV/SCE, 5개(16%)는 170 mV/SCE를 나타내었다. 최대 전위차는 5 mV로써 무시할 수 있을 만큼 적었다. 따라서 MnO_2 기준전극이 실험실 조건의 콘크리트환경에서 충분한 균일성이 있다고 판단되었다.

6.3.2 콘크리트 매설 MnO_2 기준전극의 장기적 노출 시험

염화물 존재 유무 하의 콘크리트에서 MnO_2 기준전극대비 매설 철근의 전위를 18개월의 노출기간 동안 모니터링하였다. Fig. 6.4는 염화물 존재 유무 하의 콘크리트에 매설된 MnO_2 기준전극의 전기화학적 안정성을 측정한 결과이다. 염화물이 없는 콘크리트와 3% 염화물의 콘크리트에서 MnO_2 기준전극대비 철근의 측정전위값 범위는 각각 176 ~ 196 mV와 178 ~ 210 mV로 관찰되었다. 시험시작 후 3개월까지는 콘크리트의 양생과정으로 인하여 전위가 다소 변동하였고 그 이후 안정화되었으며, 염화물의 영향은 미소하게 나타났다.

장기간 노출 시험 후 콘크리트 공시체에서 MnO_2 기준전극 시편을 꺼내 포화수산화칼슘용액(pH 12.5)에서 포화카로멜 기준전극(SCE)대비 측정한 결과 176 ± 6 mV/SCE의 매우 안정된 전위를 나타냈다. 따라서 MnO_2 기준전극은 장기간의 성능에 대해서도 신뢰성이 확인되었다.

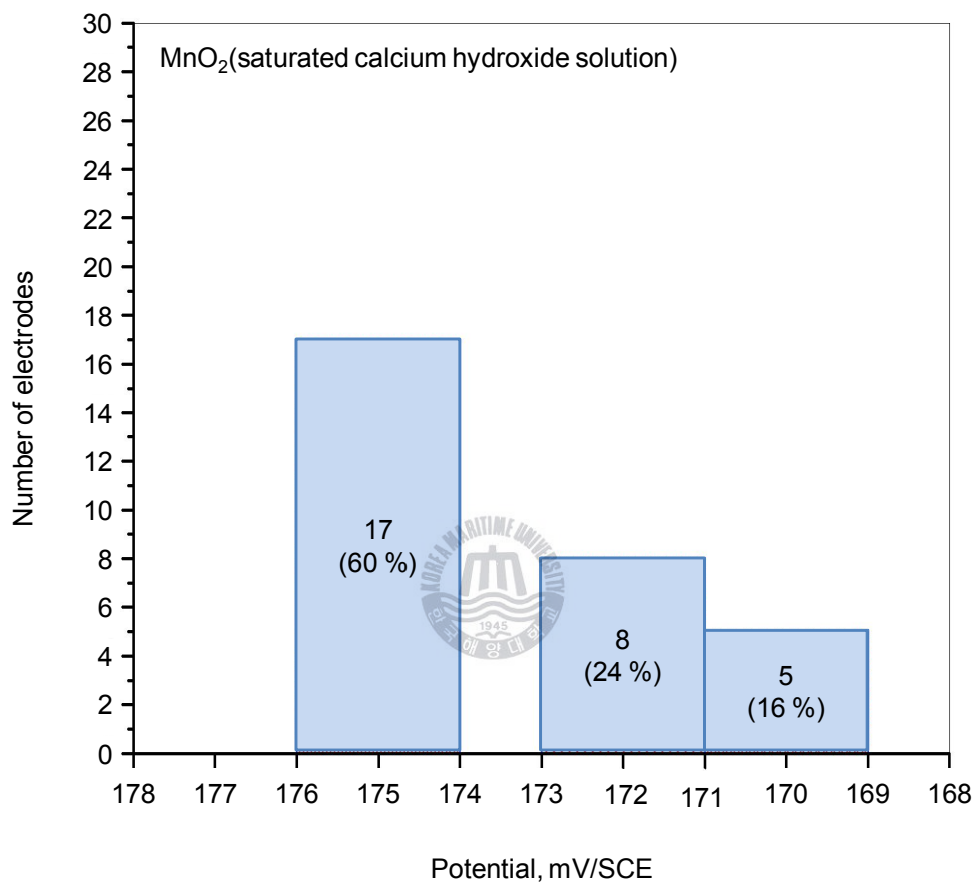


Fig. 6.3 Uniformity of measured potential of MnO₂ electrodes in saturated calcium hydroxide solution

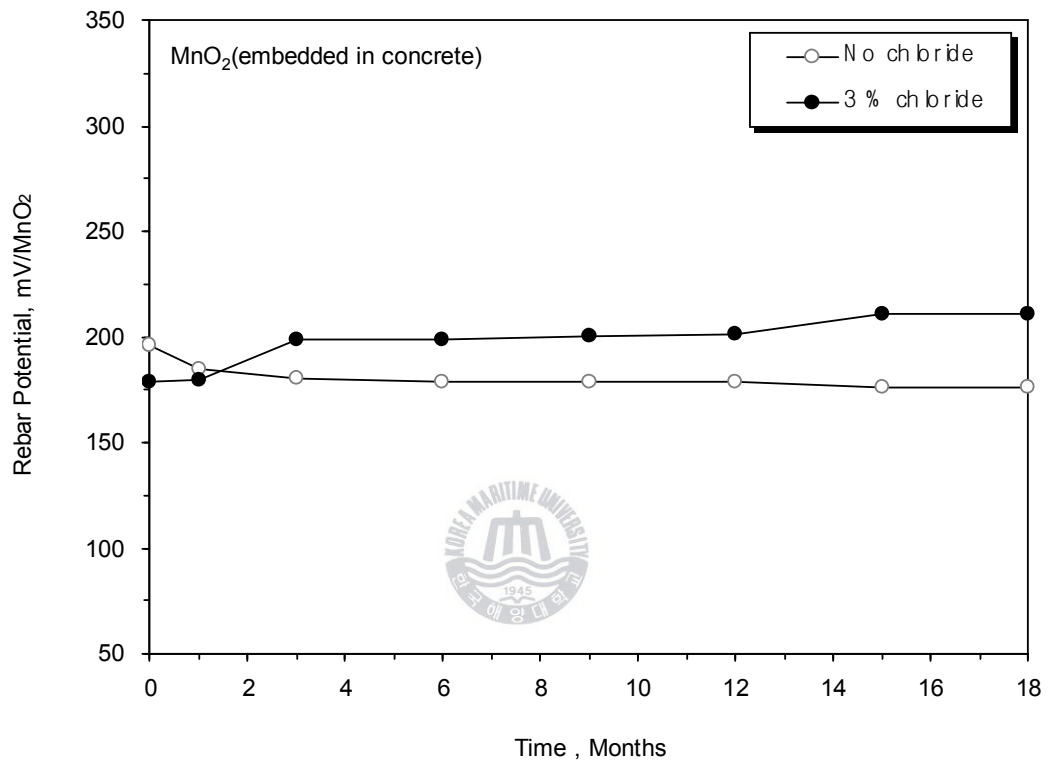


Fig. 6.4 Electrochemical stability of MnO₂ electrode embedded in concrete for 18 months

6.4 결론

MnO₂ 기준전극을 염화물 존재 유무 하의 콘크리트에 매설하여 18개월 동안 장기적 안정성을 확인한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) MnO₂ 기준전극 30개에 대한 전위 측정값은 170 ~ 175 mV/SCE이었으며, 최대 전위차는 5 mV밖에 되지 않는 매우 안정한 전위를 나타내었다. 따라서 MnO₂ 기준전극은 콘크리트환경에서 충분한 균일성이 있다고 판단된다.

(2) 장기 노출 시험에서 MnO₂ 기준전극은 초기 3개월까지 전위가 다소 변동하며 안정화되어가고, 그 이후에는 매우 안정된 상태를 유지하였으며, 염화물의 영향도 거의 없었다.

(3) MnO₂ 기준전극은 콘크리트에서 장기간 성능이 안정되고 신뢰성 이 우수하였다. 따라서 MnO₂ 기준전극은 콘크리트구조물의 부식모니터링을 위한 매설형 기준전극으로 적합하다고 사료된다.

제 7 장 결 론

콘크리트구조물의 부식모니터링을 위한 매설형 기준전극으로써 콘크리트구조물에 매설하기 적합한 아연, 흑연, MMO, MnO_2 기준전극에 대하여 염화물 존재 유무와 콘크리트 환경용액, 모르타르, 콘크리트환경에서 부식특성과 전기화학적 안정성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 아연 기준전극은 산성과 강알칼리 환경에서 부식하고 염화물의 영향을 크게 받았다. 전기화학적 안정성은 콘크리트환경에서도 pH에 따라 전위차가 나타나며 표면성상이 시간에 따라 변하였다. 따라서 아연 기준전극은 콘크리트구조물의 부식모니터링을 위한 매설형 기준전극으로는 적당하지 않다고 사료된다.

(2) 흑연 기준전극은 콘크리트환경에서 부동태영향으로 부식이 억제되고 염화물의 영향은 적으나, 콘크리트환경변화에 안정적이지 못하고 민감하므로 단기간 부식모니터링이나 상대전위 측정에 적합하나, 장기 사용에는 안정성이 확보되기 어렵다고 생각된다.

(3) MMO 기준전극은 콘크리트환경에서 부동태영향으로 부식이 억제되고, 염화물의 영향도 적으며, 물리적으로 강하고, 전기화학적 안정성도 양호하므로 콘크리트구조물의 부식모니터링을 위한 매설형 기준전극으로 적합하다고 사료된다.

(4) MnO_2 기준전극은 콘크리트환경에서 부동태영향으로 부식이 억제되

고 염화물의 영향도 적으며, 전기화학적 안정성이 가장 양호하고 장기 신뢰성도 충분하다. 또한 수은과 같은 유해물질과 황산염, 염화물과 같은 부식촉진물질을 포함하고 있지 않는 등, 매설형 기준전극의 요구조건을 만족하므로 콘크리트구조물의 부식모니터링을 위한 매설형 기준전극으로 적합하다고 사료된다.

(5) 종합적으로 콘크리트구조물의 부식모니터링을 위한 매설형 기준전극으로는 MnO_2 기준전극이 가장 적합하다고 판단된다.



참고 문헌

- [1] P.K. Mehta & R.W. Burrows, "Building durable structures in the 21st century", Concrete International, Vol. 23, No. 3, pp. 57-63 (2001)
- [2] J.P. Broomfield, P.E. Langford & A.J. Ewins, "The use of a potential wheel to survey reinforced concrete structures, corrosion rates of steel in concrete", ASTM STP 1065, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, pp.157-173 (1990)
- [3] J.P. Broomfield, "The determination of rates of highway bridge deterioration. Rehabilitation and life cycle costing under the strategic highway research program", in : Life Prediction and Corrodible Structures, NACE Symposium, Cambridge, Paper No.14 (1991)
- [4] J.P. Broomfield, K. Davies & K. Hladky, "The use of permanent corrosion monitoring in new and existing reinforced concrete structures", Cement and Concrete Composites, Vol. 24, No. 1, pp. 27-34 (2002)
- [5] P. Schiebl & M. Raupach, "Instrumentation of structures with sensors-why and how?", Proceedings of the Concrete in the Service of Mankind Conference, R.K. Dhir & M.R. Jones (Edt), E and EF sponsors, London, pp. 1-15 (1996)
- [6] N.S. Rengaswamy, S. Srinivasan, T.M. Balasubramanian, Y. Mahadeva

- Iyer, N.U. Nayak & R.H.SureshBapu, "Corrosion survey of reinforced and prestressed concrete structures—methodology of approach", Transaction of SAEST, Vol.23, No. 2-3, pp. 207-212 (1998)
- [7] ASTM C876: Standard, "Standard test method for half cell potentials of reinforcing steel in concrete", American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA
- [8] J. Flis, S. Sabol, H.W. Pickering, A. Sehgal, K. Osseo-Asare & P.D. Cady, "Electrochemical measurements on concrete bridges for evaluation of reinforcement corrosion rates", Corrosion, Vol. 49, No. 7, pp. 601-613 (1993)
- [9] S. Feliu, J.A. Gonzalez, S. Feliu(Jr) & M.C. Andrade, "Confinement of the electrical signal for in situ measurement of polarization resistance in reinforced concrete", ACI Materials Journal, Vol. 87, No. 5, pp. 457-460 (1990)
- [10] E. Escalante, E. Whitenton & F. Qiu, "Measuring the rate of corrosion of reinforcing steel in concrete: Final report", NBS, NBSIR 86-3456, pp. 1-27 (1986)
- [11] K.C. Clear, "Measuring rate of corrosion of steel in field concrete structures", Transportation Research Record 1211, Transportation Research Board 86th Annual Meeting, Washington DC, pp. 28-37 (1989)
- [12] K. Matsuoka, H. Kihira, S. Ito & T. Murata, "Corrosion monitoring for reinforcing bars in concrete", ASTM STP 1065,

- American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, pp. 103-117 (1991)
- [13] C. Andrade & Alonso, "Corrosion rate monitoring in the laboratory", *Construction and Building Materials*, Vol. 10, No. 5, pp. 315-328 (1996)
- [14] J. Mietz and B. Isecke, "Monitoring of concrete structures with respect to rebar corrosion", *Construction and Building Materials*, Vol. 10, No. 5, pp. 367-373 (1996)
- [15] S. Ahmad, "Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction-a review", *Cement and Concrete Composites*, Vol. 25, No. 4-5, pp. 459-471 (2003)
- [16] B. Elsener, "Macrocell corrosion of steel in concrete-implications for corrosion monitoring", *Cement and Concrete Composites*, Vol. 24, No. 1, pp. 65-72 (2002)
- [17] B. Elsener & H. Bohni, "Potential mapping and corrosion of steel in concrete, corrosion rates of steel in concrete", *ASTM STP 1065*, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, pp. 143-156 (1990)
- [18] K.R. Gowers, S.G. Millard, J.S. Gill & R.P. Gill, "Programmable linear polarization meter for determination of corrosion rate of reinforcement in concrete structures", *British Corrosion Journal*, Vol. 29, No. 1, pp. 25-32 (1994)
- [19] M.I. Jafar, J.L. Dawson & D.G. John, "Electrochemical impedance and harmonic analysis measurements on steel in concrete,

- electrochemical impedance: Analysis and interpretation", ASTM STP 1188, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, pp. 384-403 (1993)
- [20] J. Flis, H.W. Pickering & K. Osseo-Asare, "Assessment of data from three electrochemical instruments for evaluation of reinforcement corrosion rates in concrete bridge components", Corrosion, Vol. 51, No. 8, pp. 602-609 (1995)
- [21] S. Muralidharan, V. Saraswathy, K. Thangavel & S. Srinivasan, "Competitive role of inhibitive and aggressive ions in the corrosion of steel in concrete", Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 30, No. 11, pp. 1255-1259 (2000)
- [22] V. Saraswathy, S. Muralidharan, R.M. Kalyanasundaram, K. Thangavel & S. Srinivasan, "Evaluation of a composite corrosion-inhibiting admixture and its performance in concrete under macro cell corrosion conditions", Cement and Concrete Research, Vol. 31, No. 5, pp. 789-794 (2001)
- [23] V. Saraswathy, S. Muralidharan, K. Thangavel & S. Srinivasan, "Activated fly ash cements: Tolerable limit of replacement for durable steel reinforced concrete", Advances in Cement Research, Vol. 14, No. 1, pp. 9-16 (2002)
- [24] V. Saraswathy, S. Muralidharan, K. Thangavel & S. Srinivasan, "Influence of activated fly ash on corrosion resistance and strength of concrete", Cement and Concrete Composites, Vol. 25, No. 7, pp. 673-680 (2003)

- [25] V. Saraswathy, S. Muralidharan & S. Srinivasan, "Electrochemical studies on the corrosion performance of activated fly ash blended cements", *Materials Engineering*, Vol. 14, pp. 261-283 (2003)
- [26] R. Selvaraj, S. Muralidharan & S. Srinivasan, "The influence of silica fume on the factors affecting the corrosion of reinforcement in concrete—a review", *Structural Concrete*, Vol. 4, No. 1, pp. 19-23 (2003)
- [27] U. Guth, W. Oelbner & W. Vonau, "Investigation of corrosion phenomena on chemical microsensors", *Electrochimica Acta*, Vol. 47, No. 1, pp. 201-210 (2001)
- [28] P. Schiebl & M. Raupach, "Monitoring system for the corrosion risk for steel in concrete", *Concrete International*, Vol. 14, No. 7, pp. 52-55 (1992)
- [29] M.A. Ilyushchenko & A.V. Danilenko, "Corrosion potentiometric sensors: Properties, theory and origin mechanism of pseudo-Nernstian electrode response", *Sensors and Actuators B*, Vol. 44, No. 1-3, pp. 542-550 (1997)
- [30] M. Raupach P. Schiebl, "Macrocell sensor systems for monitoring of the corrosion risk of the reinforcement in concrete structures", *NDT & E International*, Vol. 34, No. 6, pp. 435-442 (2001)
- [31] <http://www.sensortec.de>, "Anode-ladder-system for corrosion monitoring", S+R SENSORTEC GmbH, Germany, pp. 1-16

- [32] L. Yang, N. Sridhar, O. Pensado, & D.S. Dunn, "An in-situ galvanically coupled multielectrode array sensor for localized corrosion", *Corrosion*, Vol. 58, No. 12, pp. 1004-1014 (2002)
- [33] D.W. Cullington, D. MacNeil, P. Paulson & J. Elliott, "Continuous acoustic monitoring of grouted post-tensioned concrete bridges", *NDT & E International*, Vol. 34, No. 2, pp. 95-105 (2001)
- [34] M. Ohtsu & H. Watanabe, "Quantitative damage estimation of concrete by acoustic emission", *Construction and Building Materials*, Vol. 15, No.5-6, pp. 217-224 (2001)
- [35] R.J. Kirkpatrick, P. Yu, X. Hou & Y. Kim, "Interlayer structure, anion dynamics, and phase transitions in mixed-metal layered hydroxides: Variable temperature ^{35}Cl NMR spectroscopy of hydrotalcite and Ca-aluminate hydrate (hydrocalumite)", *American Mineralogist*, Vol. 84, No. 7-8, pp. 1186-1190 (1999)
- [36] R.J. Kirkpatrick, P. Yu & A. Kalinichev, "Chloride binding to cement phases: Exchange isotherm, ^{35}Cl NMR and molecular dynamics modeling studies", *Materials Science of Concrete: Calcium Hydroxide in Concrete*, pp. 77-92 (2001)
- [37] P. Yu and R.J. Kirkpatrick, " ^{35}Cl NMR relaxation study of cement hydrate suspensions", *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, No. 10, pp. 1479-1485 (2001)
- [38] F.J. Cano, T.W. Bremner, R.P. McGregor & B.J. Balcom, "Magnetic resonance imaging of ^1H , ^{23}Na , and ^{35}Cl penetration in Portland

- cement mortar", *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, No. 7, pp. 1067-1070 (2002)
- [39] H. Yun, M.E. Patton, J.H. Garrett Jr., G.K. Fedder, K.M. Frederick, J.J. Hsu, I.J. Lowe, I.J. Oppenheim & P.J. Sides, "Detection of free chloride in concrete by NMR", *Cement and Concrete Research*, Vol. 34, No. 3, pp. 379-390 (2004)
- [40] M.A. Climent-Llorca, E. Viqueira-Perez & Ma.M. Lopez-Atalaya, "Embeddable Ag/AgCl sensors for in-situ monitoring chloride contents in concrete", *Cement and Concrete Research*, Vol. 26, No. 8, pp. 1157-1161 (1996)
- [41] I.M. Shohet, C. Wang & A. Warszawski, "Automated sensor-driven mapping of reinforcement bars", *Automation in Construction*, Vol. 11, No. 4, pp. 391-407 (2002)
- [42] BS 1881: Testing concrete Part 204, "Recommendations on the use of electromagnetic covermeters", British Standards Institute, London (1998)
- [43] J.H. Bungey & S.G. Millard, "Testing of Concrete in Structures", Chapman & Hall, Glasgow (1996)
- [44] D.A. Chamberlain, "A remotely operated building inspection cell", *Automation in Construction*, Vol. 1, No. 1, pp. 71-81 (1992)
- [45] J.E. McFee, R.O. Ellingson, J. Elliott & Y. Das, "A magnetometer system to estimate location and size of long, horizontal ferrous rods", *IEEE Transactions on Instrumentation and*

- Measurement, Vol. 45, No. 1, pp. 153-158 (1996)
- [46] U.B. Halabe, "Ground penetrating radar for infrastructure condition assessment and geophysical applications: A review", Proceedings of the 14th Structures Congress on Building an International Community of Structural Engineers, Vol. 2, pp. 812-819 (1996)
- [47] BS 1881: Testing concrete Part 205, "Recommendations for radiography of concrete", British Standard Institute, London (1988)
- [48] K.R. Lauer, "Magnetic/electrical methods", Handbook on Nondestructive Testing of Concrete, M. Malhotra & N.J. Carino, (Edt), CRC Press, NJ, pp. 203-225 (1991)
- [49] B. Glisic & N. Simon, "Monitoring of concrete at very early age using stiff SOFO sensor", Cement and Concrete Composites, Vol. 22, No. 2, pp. 115-119 (2000)
- [50] G. Batis & Th. Routoulas, "Steel rebars corrosion investigation with strain gages", Cement and Concrete Composites, Vol. 21, No. 3, pp. 163-171 (1999)
- [51] S. Wen & D.D.L. Chung, "A comparative study of steel and carbon fiber cement as piezoresistive strain sensors", Advances in Cement Research, Vol. 15, No. 3, pp. 119-128 (2003)
- [52] P.W. Chen & D.D.L. Chung, "Concrete as a new strain/stress sensor", Composites Part B: Engineering, Vol. 27, No. 1, pp. 11-23 (1996)

- [53] J. Bydzovsky, L. Kraus, P. Svec, M. Pasquale & M. Kollar, "Strain sensors based on stress-annealed $\text{Co}_{69}\text{Fe}_2\text{Cr}_7\text{Si}_8\text{B}_{14}$ amorphous ribbons", *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 110, No. 1-3, pp. 82-86 (2004)
- [54] W. Ricken, J. Liu & W.J. Becker, "GMR and eddy current sensor in use of stress measurement", *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 91, No. 1-2, pp. 42-45 (2001)
- [55] S.A. Klink, "Embeddable strain gage units for measuring strains in concrete", *Cement and Concrete Research*, Vol. 4, No. 2, pp. 223-230 (1974)
- [56] M.R. Chowdhury & J.C. Ray, "Accelerometers for bridge load testing", *NDT & E International*, Vol. 36, No. 4, pp. 237-244 (2003)
- [57] W. Moerman, L. Taerwe, W. DeWaele, J. Degrieck & R. Baets, "Application of optical fiber sensors for monitoring civil engineering structures", *Structural Concrete*, Vol. 2, No. 2, pp. 63-71 (2001)
- [58] K.T. Lau, "Fiber-optic sensors and smart composites for concrete applications", *Magazine of Concrete Research*, Vol. 55, No. 1, pp. 19-34 (2003)
- [59] L. Yuan, L.M. Zhou, W. Jin, K.T. Lau & C.K. Poon, "Effect of thermally induced strain on optical fiber sensors embedded in cement-based composites", *Optical Fiber Technology*, Vol. 9, No. 2, pp. 95-106 (2003)

- [60] L. Yuan, Q. Li, Y. Liang, J. Yang & Z. Liu, "Fiber optic 2-D sensor for measuring the strain inside the concrete specimen", *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 94, No. 1-2, pp. 25-31 (2001)
- [61] L. Yuan, W. Jin, L.M. Zhou & K.T. Lau, "The temperature characteristic of fiber-optic pre-embedded concrete bar sensor", *Sensors and Actuators A: Physical*. Vol. 93, No. 3, pp. 206-213 (2001)
- [62] K.T. Lau, C.C. Chan, L.M. Zhou & W. Jin, "Strain monitoring in composite-strengthened concrete structures using optical fiber sensors", *Composites Part B: Engineering*, Vol. 32, No. 1, pp. 33-45 (2001)
- [63] A.L. Kalamkarov, D.O. MacDonald, S.B. Fitzgerald & A.V. Georgiades, "Reliability assessment of pultruded FRP reinforcements with embedded fiber optic sensors", *Composite Structures*, Vol. 50, No. 1, pp. 69-78 (2000)
- [64] F. Ansari, "State-of-the-art in the applications of fiber-optic sensors to cementitious composites", *Cement and Concrete Composites*, Vol. 19, No. 1, pp. 3-19 (1997)
- [65] M. de Vries, V. Bhatia, T. D'Alberto, V. Arya & R.O. Claus, "Photoinduced grating-based optical fiber sensors for structural analysis and control", *Engineering Structures*, Vol. 20, No. 3, pp. 205-210 (1998)
- [66] M.A. Davis, D.G. Bellemore & A.D. Kersey, "Distributed fiber

- Bragg grating strain sensing in reinforced concrete structural components", *Cement and Concrete Composites*, Vol.19, No.1, pp. 45-57 (1997)
- [67] R. Maaskant, T. Alavie, R.M. Measures, G. Tadros, S.H. Rizkalla & A.G. Thakurta, "Fiber-optic Bragg grating sensors for bridge monitoring", *Cement and Concrete Composites*, Vol.19, No.1, pp. 21-33 (1997)
- [68] K.G. Ong & C.A. Grimes, "Tracking the harmonic response of magnetically-soft sensors for wireless temperature, stress, and corrosion monitoring", *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 101, No. 1-2, pp. 49-61 (2002)
- [69] W.J. McCarter, T.M. Chrisp, A. Butler & P.A.M. Basheer, "Near surface sensors for condition monitoring of cover-zone concrete", *Construction and Building Materials*, Vol.15, No. 2-3, pp. 115-124 (2001)
- [70] W.J. McCarter, M. Emerson & H. Ezirim, "Properties of concrete in the cover zone: Developments in monitoring techniques", *Magazine of Concrete Research*, Vol. 47, No. 172, pp. 234-251 (1995)
- [71] W.J. McCarter, H. Ezirim & M. Emerson, "Properties of concrete in the cover zone: water penetration, sorptivity and ionic ingress", *Magazine of Concrete Research*, Vol. 48, No. 3, pp. 149-156 (1996)
- [72] W.J. McCarter, A. Butler, T.M. Chrisp, M. Emerson, G. Starrs &

- J. Blewett, "Field trials on covercrete monitoring sensors", Proceedings of the Institution of Civil Engineers: Structures and Buildings, Vol. 146, No. 3, pp. 295-305 (2001)
- [73] W.J. McCarter, T.M. Chrisp, H. Ezirim & P.A.M. Basheer, "In-situ evaluation of properties of concrete in the cover zone", Proceedings of the Concrete Repair, Rehabilitation and Protection Conference, R.K. Dhir and M.R. Jones (Edt), E & FN Sponsors, Dundee, pp. 113-123 (1996)
- [74] R. Babler, J. Mietz, M. Raupach & O. Klinghoffer, "Corrosion monitoring sensors for durability assessment of concrete structures", Proceedings of SPIEs 7th International Symposium on Smart Structures and Materials, S.C. Liu (Edt), Newport Beach, Article No. 3988 06 (2000)
- [75] H.C. Schell & D.G. Manning, "Evaluating the performance of cathodic protection systems on reinforced concrete bridge substructures", Corrosion/85, Paper No. 263, Houston, TX. NACE (1985)
- [76] J.E. Bennett & T.A. Mitchell, "Reference electrodes for use with reinforced concrete structures", Corrosion/92, Paper No. 191, Houston, TX. NACE (1992)
- [77] Use of reference electrodes for atmospherically exposed reinforced concrete structures, NACE Technical Committee Report 11100, (2000)
- [78] P. Castro, A.A. Sagues, E.I. Moreno, L. Maldonado & J. Genesca,

- "Characterization of activated titanium solid reference electrodes for corrosion testing of steel in concrete", *Corrosion*, Vol. 52, No. 8, pp. 609-617 (1996)
- [79] H. Arup & B. Sorenson, "A new embeddable reference electrode for use in concrete", *Corrosion/92*, Paper No. 208, Houston, TX. NACE (1992)
- [80] T.H. Ha, S. Muralidharan, J.H. Bae, Y.C. Ha, H.G. Lee, K.W. Park & D.K. Kim, "Role of sensors in corrosion monitoring and durability assessment in concrete structures: The state of the art", *Sensors and Materials*, Vol. 16, No. 3, pp. 133-158 (2004)
- [81] W.J. McCarter & O. Vennesland, "Sensor systems for use in reinforced concrete structures", *Construction and Building Materials*, Vol. 18, No. 6, pp. 351-358 (2004)
- [82] T. Villela, A. Souza & H. Abdel-Rehim, "Silver/silver chloride and mercury/mercurous sulfate standards electrodes confiability", *Corrosion*, Vol. 60, No. 4, pp. 342-345 (2004)
- [83] F.J. Ansuini, & J.R. Dimond, "Long-term field tests of reference electrodes for concrete ten year results", *Corrosion*, Paper No. 01296 (2001)
- [84] Z. Rogulski, H. Siwek, I. Aleska & A. Czerwinski, "Electrochemical behavior of manganese dioxide on a gold electrode", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 543, No. 2, pp. 175-185 (2003)
- [85] C.N. Xu, K. Miyazaki & T. Watanabe, "Humidity sensors using

- manganese oxides", Sensors and Actuators B, Vol. 46, No. 2-3, pp. 87-96 (1998)
- [86] T.H. Ha, J.H. Bae, Y.C. Ha, H.G. Lee, K.W. Park & D.K. Kim, "Studies on the influence of zinc oxide as an inhibitor for the corrosion of mild steel in simulated concrete environments", Transaction of SAEST, Vol. 39, No. 1-2, pp. 1-4 (2004)
- [87] I. Song, K. Fink, & J.H. Payer, "Metal oxide/metal pH sensor: Effect of anions on pH measurements", Corrosion, Vol. 54, No. 1, pp. 13-19 (1998)
- [88] KSM 1025, "프탈산염 pH 표준액", 지식경제부 기술표준원 (2006)
- [89] KSM 1029, "인산염 pH 표준액", 지식경제부 기술표준원 (2006)
- [90] KSM 1028, "탄산염 pH 표준액", 지식경제부 기술표준원 (2006)
- [91] KSL 5201, "포틀랜드 시멘트", 지식경제부 기술표준원 (2006)
- [92] 문경만, "알기쉬운 문답식 실용전기화학", 효성출판사, pp. 181-183 (2000)
- [93] 이학렬, "금속부식공학", 연경출판사, pp. 396-401 (1995)
- [94] C.J. Slunder & W.K. Boyd, "Zinc: Its corrosion resistance", International Lead Zinc Research Organization, Inc., New York, NY (1983)
- [95] H. Iken, R. Basseguy, A. Guenbour & A. Ben Bachir, "Classic and local analysis of corrosion behaviour of graphite and stainless steels in polluted phosphoric acid", Electrochimica Acta, Vol. 52, No. 7, pp. 2580-2587 (2007)

- [96] R.R. Znhran, I.H.M. Ibrahim & G.H. Sedahmed, "The corrosion of graphite/copper composites in different aqueous environments", *Materials Letters*, Vol. 28, No. 1, pp. 237-244 (1996)
- [97] M. Pourbaix, "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions", Pergamon Press, London (1966)
- [98] S. Gottesfeld & J.D.E. McIntyre, "Electrochromism in anodic iridium oxide films - 2. pH effects on corrosion stability and the mechanism of coloration and bleaching", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 126, No. 5, pp. 742-750 (1979)
- [99] KS F 2526, "콘크리트용 골재", 지식경제부 기술표준원 (2007)
- [100] 사단법인 한국콘크리트학회, "최신 콘크리트공학", 기문당, pp. 153-183 (2007)

