해수전착 코팅을 이용한 내부식성 철근의 개발 및 적용성에 대한 연구 (1)- 해수전착 코팅 시스템 개발

Development and Application of Anti-Corrosive Steel Using Electro-Deposition of Sea Water (1)- Development of Electro-Deposition System Using Sea Water

권 성 준¹⁾ 이 명 훈²⁾ 박 상 순^{3)*}

Kwon, Seung Jun Lee, Myeong Hoon Park, Sang Soon

Abstract

This study is for developing a system for electro-deposition utilizing sea water containing various ions like calcium and magnesium. This is the first step research for the final goal which is a development of anti-corrosive steel for RC structure, so that this paper is mainly focused on the development for electro-deposition system. Optimum conditions for steel coating is obtained through various tests considering anode type, temperature, duration time, and current density. The composition of electro-deposition is analyzed through SEM, EDS, and XRD and it is evaluated to be CaCO_3 and $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Through measuring polarization potential and current density in the coated steel, the coating layer from the developed system is evaluated to have high resistance to steel corrosion. Additional tests and discussions on durability and structural performance in the coated steel from this work will be performed for the second step research.

Keywords : Steel, Corrosion, Sea water electro-deposition, High durability, Current density

1. 서 론

염해에 노출된 콘크리트 구조물은 사용기간의 증가에 따라 철근부식이 발생하게 되고 (김정섭 외, 2005; 양은익 외, 2011), 발생한 부식은 콘크리트 구조물의 내구적, 구조적 안정성에 문제를 야기하게 된다 (Broomfield, 1997; Kwon et al., 2009). 최근 들어 에폭시 철근 또는 용융아연 도금 철근 등의 사용을 통하여 RC (Reinforced Concrete) 구조물의 내구수명을 연장하려는 시도가 있었지만, 경제성과 명확한 거동 해석이 어려운 이유로 적극적으로 사용되지 못하고 있다.

현재 수중의 항만 및 해양구조물에 사용되는 방식법으로 음극방식법이 많이 사용되고 있다 (Emmons, 1994). 이와 같이 해수 중에서 음극방식을 택할 경우, 해수 중에 용존하는 많은 이온 성분들 중에서 Ca^{2+} , Mg^{2+} 이온은 탄산칼슘(CaCO_3)이나 수산화마그네슘($\text{Mg}(\text{OH})_2$)을 주 성분으로 하는 화합물로 형성되고, 이런 석출물은 음극

금속표면에 전착된다 (Lee and Ryu, 2004; Ryu and Lee, 2000). 생성된 석회질 피막 (Calcareous deposit)은 철근의 부식방지를 위한 물리적인 방호벽 역할을 하면서 용존산소의 확산 및 이동을 억제한다. 또한 음극방식을 할 경우, 전류밀도를 감소시켜 부식 방지를 위한 좋은 방어기제가 될 수 있다 (Irethwey and Chamberlain, 1995). 최근 들어 항만 콘크리트 구조물 등의 표면에 전착 석출물을 형성시켜 내구수명을 연장하려는 연구가 시도되고 있다 (Hassonand and Corwe, 1998; Lee et al., 2003). 그러나 개념적인 접근이 주를 이루고 있으며, 실제로 시작품을 제작하거나 내부식성 콘크리트 강재를 개발하기 위한 연구로 이어지지는 못하였다 (이찬식 외, 2004; Ou and Wu, 1997; Moller, 2007).

본 연구는 2단계로 구성되어 있는데, 1단계 연구에서는 해수전착 시스템의 개발을 통하여 최적 코팅기술을 확보하는 연구에 중점을 두었으며, 2단계에서는 코팅된 철근의 내구성능 및 이를 이용한 구조성능 평가에 중점을 두

1) 정회원, 한남대학교 건설시스템공학과 조교수

2) 정회원, 한국해양대학교 기관공학부 교수

3) 정회원, 상명대학교 건설시스템공학과 조교수, 교신저자

* Corresponding author : parkss87@smu.ac.kr 041-550-5317

• 본 논문에 대한 토의를 2012년 10월 31일까지 학회로 보내주시면 2012년 11월호에 토론결과를 게재하겠습니다.

었다. 본 논문은 1단계 연구로서 최적인 석회질 코팅막을 전착과정을 통해 구조용 강재코팅에 적용할 수 있는 시스템을 개발하는 것이다. 이를 위해 예비 실험을 통해 전류 밀도, 온도, 전착시간 등을 고려하여 전착 코팅막을 형성시켰으며 그 성분(Ca, Mg)을 분석하였다. 또한 전착 코팅막의 형태(Morphology) 및 결정구조가 분석되었다. 최종적으로 고내구성을 가지는 해수전착 코팅시스템을 개발하였으며, 구조용 철근에 사용될 경우의 고려사항을 도출하였다.

본 연구에서 도출된 전착시스템을 통하여 고내구성 전착 강재의 제작 및 구조물 응용에 대한 연구가 수행될 것이다.

2. 해수를 이용한 석회 전출 기구

일반적으로 해수 중에는 Table 1과 같이 많은 이온들이 용존하고 있다. 바닷물을 이용한 전착 코팅기술은 해수 중에 용존하는 많은 이온 성분들 중에 Ca^{2+} , Mg^{2+} 등의 양이온을 CaCO_3 혹은 Mg(OH)_2 을 주성분으로 하는 화합물의 형태로 음극표면에 균일하게 석출하여, 코팅피막을 형성하는 기술이다. 이와 같이 CaCO_3 나 Mg(OH)_2 의 형태로 석출되는 화합물을 석회질막 (Calcareous deposit) 이라고 한다.

해수 중에서 정류기를 통해 두 금속판에 전류를 흘리게 되면, 음극의 표면에서는 식 (1) 및 (2)와 같은 용존산소 환원반응과 수소발생반응이 일어난다.

Table 1 Various ions in sea water

	Component	Symbol	Weight ratio
Anions	Chloride	Cl^-	55.07
	Sulfate	SO_4^{2-}	7.72
	Bicarbonate	HCO_3^-	0.70
	Bromide	Br^-	0.19
	Borate	H_2BO_3^-	0.01
	Fluoride	F^-	0.01
Cations	Component	Symbol	Weight ratio
	Sodium	Na^+	30.62
	Magnesium	Mg^{2+}	3.68
	Calcium	Ca^{2+}	1.18
	Potassium	K^+	1.10
	Strontium	Sr^{2+}	0.02

OH^- 이온이 발생하게 되면 음극표면과 접해있는 용액에서는 pH가 증가하고 H^+ 이온은 감소하게 된다. 금속과 용액계면에서의 pH는 OH^- 이온의 생성과 확산에 따라서 지배된다. 또한 대기 중의 이산화탄소(CO_2)가 물에 용해된 후 물분자와 결합하여 H_2CO_3 를 형성한다. 형성된 H_2CO_3 는 물분자보다 약한 결합으로 연결되어 있으므로 H^+ , HCO_3^- 이온으로 해리되고, 때로는 2H^+ , CO_3^{2-} 로 해리된다. 식 (3)에서 (8)까지는 이온의 해리를 통하여 CaCO_3 와 Mg(OH)_2 가 생성되는 화학식을 나타내고 있다.

해수 중 음극표면의 pH가 높은 환경에서는 Mg^{2+} 이온이 우선적으로 OH^- 이온과 반응하여 Mg(OH)_2 를 형성하게 되고 Mg(OH)_2 의 막 두께가 증가함에 따라 전류밀도가 감소하므로, 코팅막의 표면에서는 pH가 낮아지게 된다. 그 결과 OH^- 이 HCO_3^- 이온과 결합하여 CO_3^{2-} 이온을 형성하게 된다. 이 때 해수 중에 존재하고 있는 Ca^{2+} 는 CO_3^{2-} 와 결합하여 CaCO_3 가 형성된다. 또한, Mg(OH)_2 피막이 부분적으로 방식피막의 효과를 나타낼지라도 표층에서는 포화되어 있지 않고, 해수의 pH가 증가해야 형성되기 때문에 주된 방식효과를 기대할 수는 없다. 반면에 CaCO_3 는 표층에서는 포화되어 열역학적으로 안정하기 때문에 방식피막의 효과가 크다고 할 수 있다. 그러므로 두가지 화합물이 순차적으로 형성될 수 있는 코팅막 형성을 목적으로 실험을 수행하였으며 도출된 연구성과를 통하여 철근에 전착 코팅을 시도하였다.

3. 최적 전착 조건을 위한 예비실험

3.1 예비실험 계획

예비실험을 위하여 SPCC (냉간압연강판)이 준비되었으며, 5×6cm 절단하여 통전용 구리선에 연결하였다. 시험편을 25cm²의 크기로 노출하고 이외의 표면은 절연테이프로 절연하였다. 15%의 황산용액에 10분간 시험편을 침지하여 녹을 제거하고 건조 후 실험을 수행하였다.

해수전착 코팅막 형성에 큰 영향을 미칠 수 있는 인자를 전류밀도, 해수온도, 전착시간 등으로 선정하였으며, 양극으로는 시험편을, 음극으로는 동일재질의 철을 사용하였다. 양극과 시험편과의 갈바닉 전위차에 의하여 상당한 양의 전류가 흐르게 되므로, 이를 제어하기 위하여 도선 중간에 가변저항기를 설치하여 수소과전압을 최소화하였다. Fig. 1에서는 시험편 및 시험의 개요도를 나타내고 있으며, Table 2에서는 해수전착 코팅의 실험조건을 나타내고 있다.

Fig. 1 Sample and test schematic diagram

Table 2 Conditions of electro-deposition test

Current density	Deposit time	Deposit temperature	Solution
3 A/m ²	24, 48, 72, 168 and 336 Hour	28℃ and 48℃	Natural seawater
4 A/m ²	24, 48, 72, 168 and 336 Hour		
5 A/m ²	24, 48, 72, 168 and 336 Hour		

3.2 전착 코팅막의 조성 및 산출량 분석

Fig. 2에서는 28℃ 및 48℃의 천연 해수 중 3A/m², 4A/m², 5A/m²의 전류밀도 조건하에서, 전착시간에 따른 코팅막의 석출량의 변화를 나타내고 있다. 전류밀도의 증가에 따라 석출량이 증가하고 하였는데, 일정전류밀도에서 전하이동이 시간에 따라 증가하는 관계인 패러데이 법칙을 따르고 있음을 알 수 있다 (Sakurada et al., 2008). 그러나 해수온도의 영향은 뚜렷하게 나타나지 않았는데, 이는 석출 화합물인 Ca이온과 Mg이온의 석출 기구가 다르기 때문이다. 그러므로 Ca이온 및 Mg이온의 석출량의 변화를 온도에 따라 각각 평가할 필요가 있다.

Fig. 3과 Fig. 4에서는 Ca이온과 Mg이온의 산출량을 각각 나타내고 있다. Fig. 3 및 Fig. 4에서 나타난 석출량은 3~5A/m² 전류밀도에 해당하는 Ca 및 Mg의 석출량을 평균한 것으로 온도 영향을 평가하기 위한 것이다. 온도가 증가할수록 Ca는 초기에 많이 석출됨을 알 수 있으며, Mg는 초기 석출량이 감소함을 알 수 있다. 이러한 영향인자 분석은 철근에 석회질을 전착시킬 경우, 고려사항이 된다.

Fig. 2 Weight gain of electro-deposition in sample

Fig. 3 Ca composition in electro-deposition with time

Fig. 4 Mg composition in electro-deposition with time

전착시간이 경과함에 따라 온도에 관계없이 Mg는 감소하는 반면 Ca는 증가하였다. 이것은 전착 표면 금속과 용액 계면사이의 확산 층에서 pH의 변화에 따라 CaCO_3 과 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 석출조건이 다르기 때문이다. 초기에는 기판 표면에 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 화합물 등의 전착물이 형성하게 되지만 전착시간이 증가함에 따라 코팅두께가 증가하게 되고 이로 인해 기판표면의 피막 저항이 커지게 된다. 이후 상대적으로 음극전류밀도가 감소하여 OH^- 의 생성이 적어지므로, Mg이온의 석출이 감소하게 되는 것이다. 따라서 천연해수에서 전착시간의 증가에 따라 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 화합물 보다는 CaCO_3 의 화합물의 석출이 증가하게 된다.

3.3 전착 코팅막의 형태 특성 평가 (Morphology 분석)

SEM을 통한 형태 사진을 관찰해 보면 주로 표면에 돌출되어 있는 Ca중심의 화합물이 성장하는 모습이 관측된다. 전류밀도에 관계없이 전착 초기에는 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 이 판상으로 넓게 분포하고 그 위에 구형의 CaCO_3 성분이 석출되고 있으며, 전착시간의 경과와 더불어 CaCO_3 성분이

성장하여 크기가 커져가는 것을 확인할 수 있다. 또한 $4\text{A}/\text{m}^2$ 의 전류밀도에서는, 168시간 경과 후 CaCO_3 의 화합물이 전체적으로 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 전착기간이 길어질수록 전착물의 두께 및 전착량이 증가하여 음극 금속 표면에 피막저항이 커지게 된다. 이로 인해 기판표면에서는 상대적으로 전류밀도가 낮아져 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 화합물보다 CaCO_3 화합물이 쉽게 형성된다.

전착초기에는 상대적으로 전류밀도가 높으므로, 음극 금속 표면에서는 해수 중에 용존하고 있는 O_2 및 H_2O 성분과 반응하는 환원반응과 수소발생 반응이 발생하게 된다. 이에 의해 OH^- 이온이 많이 발생되어 금속표면과 용액계면 사이의 확산층의 pH가 증가하게 된다. 즉 초기에 pH가 높아지면 CaCO_3 보다 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 를 석출하기 용이한 조건이 되어 넓은 판상의 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 성분이 석출되고 있다. Fig. 5에서는 각 시간 및 전류밀도에 대한 형상변화를 비교하고 있다.

Fig. 3 및 Fig. 4에서 전착시간의 경과에 따라 온도가 높을수록 Mg성분은 상대적으로 감소하는 반면 Ca성분은 점차 증가하였다. 또한 용액의 온도가 높을수록 전착코팅막이 초기에는 판상의 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 화합물 형성이 다소 지연되는 경향이 있었다.

전류밀도가 높은 $5\text{A}/\text{m}^2$ 의 경우는 동일한 전착기간 동안 온도에 관계없이 $3\text{A}/\text{m}^2$ 및 $4\text{A}/\text{m}^2$ 에 비해 CaCO_3 보다 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 화합물이 많이 형성되는 경향을 나타냈다. 이상의 연구 결과로부터 철근에 전착 코팅 적용시 우수한 밀착력을 얻기 위해서 가장 먼저 형성이 되는 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 화합물이 우선적으로 치밀하게 형성하여야 함을 알 수 있다. 이상의 조건으로부터 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 조밀한 형성을 위해서는 높은 전류밀도, 낮은 온도를 필요로 함을 알 수 있으며, 시간의 경과에 따라 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 생성이 감소하므로 비교적 짧은 전착시간이 유리함을 알 수 있다. SEM 분석만으로는 정확한 화합물 성분분석이 어려우므로 XRD를 측정하여 보완하였다. XRD를 통한 성분분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

초기에 전류밀도가 증가할수록 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 성분의 수화석(Brucite)구조는 증가하는 반면에 CaCO_3 성분의 산석(Aragonite)구조의 회절피크는 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이러한 경향은, Fig. 5의 SEM 결과에서도 확인하였듯이, 전착 초기에는 주로 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 성분의 수화석(Brucite)구조와 CaCO_3 성분의 방해석(Calcite)구조 및 산석(Aragonite)구조가 복합적으로 나타나고 있으나, 전착

Fig. 5 Morphology comparison with different conditions

Fig. 6 Results of XRD for electro-deposition compound

168시간 경과 이후부터는 SEM 사진에서와 같이 Mg(OH)₂의 바탕위에 생성된 CaCO₃성분의 화합물이 연직축 방향으로 많이 성장되어, 뾰족한 형태의 꽃 모양 구조를 나타내는 산석구조가 많이 보이고 있다. 또한 동일한 전착기간 동안 전류밀도가 높은 시험편일수록 Mg(OH)₂성분의 수화석 구조가 CaCO₃성분의 방해석 구조 및 산석 구조에 비해서 상대적으로 많이 나타나고 있음을 확인 할 수 있다. Fig. 5에서도 온도가 높을수록 꽃모양의 산석구조의 CaCO₃화합물이 낮은 온도에 비해 많이 형성되는 것을 확

인할 수 있다.

화합물을 SEM 또는 XRD의 단독적인 결과만을 가지고 판단하기는 어렵다. 그러나 본 연구에서는 Fig. 3 및 Fig. 4에서처럼 전착시간에 따라 어느 화합물이 지배적으로 발생하는지 알 수 있으므로 형태적 분석이 가능하다.

관련 석회질 전착에 대한 성분분석 및 형태학적 분석 내용은 다음의 문헌을 참고하는 것이 바람직 하다 (비엔티 엔지니어링, 2010; 이찬식과 이명훈, 2004; 이찬식 등, 2004; Lee et al., 2009).

4. 고내식성 해수전착 코팅막 개발 및 내부식 철근 코팅조건 도출

4.1 최적화된 양극성능 선택

예비실험과 마찬가지로 SPCC (냉간압연강판)을 준비하여 같은 크기와 전처리 과정을 거쳐 실험을 수행하였다. 해수전착 코팅막의 밀착성 향상을 위하여 음전극을 기존 Fe 양극(Anode)에서 AZ31, Zn, Al, 및 Carbon Rod로 바꾸어 시험을 수행하였다. AZ31은 알루미늄 3%, 아연 1%의 중량비를 가지고 있는 합금인데, 다른 양극시편(Zn, Al, Carbon Rod)과 함께 시험을 수행하여 코팅판의 성능을 비교하였다.

전류밀도는 예비실험에서 얻어진 자료를 바탕으로 밀착력에 가장 영향을 미칠 수 있는 $Mg(OH)_2$ 의 형성이 용이한 $5A/m^2$ 로 설정하였다. Table 3에서는 예비실험을 통하여 도출된 고내구성 해수전착 실험조건을 나타내고 있다.

4.2 외관관찰 및 태핑시험(Taping test)에 의한 밀착력

4.2.1 외관조사

Fig. 7은 기존 Fe 양극방식에 의해 제작된 코팅막과 전극을 바꾼 실험을 통하여 제작한 코팅막과의 비교를 타내고 있다. 본 실험을 통하여 제작한 피막을 살펴보면 그 표면이 매우 치밀하고, 표면조도 역시 균일하여 박리가 전혀 발생하지 않았다. 또한 기존 Fe 양극을 사용하여 얻은

Fig. 7 Visual inspection on electro-deposition coating using different anode

코팅막의 경우는 작은 힘을 가해도 막의 표면이 부서지기 쉬웠으나 AZ31 양극을 사용한 막의 경우는 힘을 가하여도 박리가 발생되지 않았다. 한편 코팅막 표면을 인위적으로 날카로운 도구를 사용하여 박리시켜도 도구가 지나간 부분만 박리가 되었으며 다른 부분이 함께 박리되는 경우는 발생하지 않았다. Zn, Carbon Rod 그리고 Al을 양극으로 사용하여 전착을 시도한 코팅막의 경우도 치밀하고 균일한 막을 얻을 수 있었다. 모두 Fe 양극에 비하면 비교적 우수한 밀착력을 갖지만 AZ31 양극을 사용한 경우가 가장 안정적인 코팅막을 형성하였다.

4.2.2 태핑 시험 (Taping test)

Fig. 8은 해수 전착 코팅막의 밀착력을 알아보기 위하여 가로, 세로 각 2mm의 간격으로 도막을 절단 후 태핑을 실시하고 난 후의 표면 사진이며, JIS규격에 나와 있는 태핑시험 등급 판단 기준에 따라 평가하였다 (JIS, 2008). Fig. 9에서는 JIS규격의 판단기준을 나타내고 있다.

AZ31, Al, Carbon Rod를 사용하여 제작한 코팅막의 경우, 대략 등급 1과 2의 중간 정도의 박리를 보이는 것을 알 수 있다. 대부분의 박리는 도막의 절단과정에서 일어났으며 막 자체의 밀착력은 매우 양호한 것으로 판단된다. 한편 Zn의 경우 등급 3과 흡사한 박리율을 보이고 있는데, Zn의 낮은 과전압이 코팅막의 형성과정에서 일부 방해역할을 한 것으로 판단된다. 하지만 네가지 시편 모두 일반적인 Fe 양극방법에 의해 생성되는 전착 코팅막

Table 3 Conditions for high durable electro-deposition

Current density	Coating duration	Coating temperature	Solution	Anode
5 A/m ²	12 Hour	25℃	Natural seawater	AZ31, Zn, Al Carbon Rod

Fig. 8 Cohesive test results—taping method

0	1	2
0% Scale	5% Scale	5~15% Scale
No damage		
3	4	5
15~35% Scale	35~65% Scale	More than 65% Scale
		More Severe than 1~4 Condition

Fig. 9 Taping method in JIS K 5600

의 밀착력보다는 우수한 밀착력을 나타내고 있었다.

4.3 표면 형태평가

AZ31 합금을 사용하여 제작한 코팅막의 시간에 따른 표면 형태를 Fig. 10에 나타내었다. 표면에 매우 치밀한 판상구조가 형성되어 있음을 볼 수 있으며 이들 판상구조 위에 Mg계열 구형 화합물이 코팅시간의 증가와 함께 조

Fig. 10 SEM image of electro-deposition (AZ31 anode)

Fig. 11 EDS analysis results of electro-deposition

밀하게 생성되고 있음을 알 수 있다. 3시간과 6시간의 SEM 이미지를 살펴보면 하나의 핵에서 성장한 판상 구조들이 시간의 지남에 따라 조밀해지고 있음을 볼 수 있으며 12시간이 지나서는 하나의 완전한 막으로 코팅되는 모습을 보이고 있다. 판상구조와 구형화합물의 성분 분석 결과 이들 모두 $Mg(OH)_2$ 임을 확인 하였는데 결국 구형 화합물이 성장하여 이웃한 화합물과 결합함으로써 새로운 판상구조를 만들고, 시간이 지남에 따라 빈틈을 메우면서 완전한 막으로 성장하는 것으로 사료된다.

Fig. 10에서는 전착코팅막의 SEM 분석결과를 나타내고 있으며 Fig. 11에서는 판상구조와 구형화합물의 성분을 EDS로 분석한 결과를 나타내고 있다. Mg계열 화합물의 중량비는 판상구조의 경우, 41.34%, 구형화합물의 경우, 40.34%로 평가되었다.

4.4 XRD에 의한 결정구조 분석

Fig. 12는 결정구조를 분석한 X선 회절 패턴그래프로서 AZ31을 사용하여 제작한 코팅막이 기존 방식인 Fe

Fig. 12 XRD results for electro-deposition coating

양극을 사용한 코팅막보다 전체적으로 상대강도가 매우 크게 증가한 것을 볼 수 있다. 즉 Fe 양극으로 제작한 코팅막보다 매우 강한 결정 배향성을 가지고 있다.

또한 (101)면 이외에 (001)면, (102)면, (110), (111)면의 성장이 매우 크게 증가한 것을 볼 수 있다. 이것은 해수 중에 $Mg(OH)_2$ 피막의 성장에 영향을 줄 수 있는 낮은 과전압을 갖는 이온들이 감소하여 새로운 면방향으로 $Mg(OH)_2$ 의 성장이 용이해졌기 때문인 것으로 생각된다. 뚜렷한 결정 배향성과 새롭게 생성된 면들이 결국 밀착력을 향상시키는 주원인으로 작용하였다고 판단된다.

4.5 전기화학적 내식성능 평가

전기화학적 내식성능을 평가하기 위하여 AZ31을 양극으로 사용하여 3, 6, 12시간 동안 전착하여 제작한 코팅막과 모재에 대한 전기화학적 거동을 분석하였다. 이들 코팅막과 Fe 모재와의 분극거동을 보면, 모든 분극 전위에서 부식전류밀도의 값이 현저하게 차이가 나는 것을 볼 수가 있다. 이것은 매우 치밀한 구조의 코팅막이 표면위에 형성됨으로서 기관과 외부환경의 접촉을 차단하였기 때문이다. 이는 부식의 발생 가능성을 매우 낮추는 역할을 한다.

특히 코팅막 초기 구성물질의 대부분을 차지하고 있는 $Mg(OH)_2$ 화합물은 중성 및 알칼리 환경에서 물에 용해되지 않는 불용성의 성질을 갖고 있기 때문에 고내식성을 유지하고 있다. 약 0V 이상의 귀전위까지 상승 양분극 시켰음에도 불구하고 그 부식전류밀도가 현저히 낮은 수준을 유지하는 것은 막의 내구성, 즉 부식에 대하여 안전함을 나타내고 있다. Fig. 13에서는 전착시간의 변화에 따

Fig. 13 Polarization of coating with different electro-deposition period

Fig. 14 Current density in electro-deposition coating

른 부식전류밀도와 분극거동을 나타내고 있다.

또한 이와 같은 코팅막에 대하여 시험한 정전위 실험 결과는 Fig. 14와 같다. 실험 방법은 3% NaCl 용액의 산화환원 전위인 0.2V까지 전위를 상승시킨 후 1,200초 동안 유지하면서 전류밀도의 변화를 살펴보았다. 측정 결과에 의하면 본 실험에서 제작한 코팅막의 경우는 1,200초가 경과한 후에도 여전히 막의 파괴 없이 현저히 낮은 전류밀도수준을 유지하는 것을 볼 수 있었다. 철보다 매우 낮은 수준을 유지하고 있으며, 코팅시간이 길수록 더욱 낮은 전류밀도를 나타내고 있었다. 전착된 코팅막이 산화환원 반응을 억제하고 있으며 철근의 부식에 대한 방어기재로 작용하고 있음을 알 수 있다.

12시간 해수전착 코팅조건에서 제작한 코팅막의 자연 전위거동 변화를 알아보기 위하여 코팅막의 일부를 $3 \times 3 \text{ cm}^2$ 의 크기로 노출하고, 나머지는 에폭시 수지로 도포한 후, 3% NaCl 용액에 침지하여 그 전위값을 측정하였

Fig. 15 Natural potential for electro-deposition coating (AZ31 for 10 hours coating)

Table 4 Considerations for electro-deposition for structural steel

Temperature	25~28℃
Current density	5A/cm ²
Duration	7~8 hours
Thickness of coating	400~800 μm
Anode	AZ31
Deposition order	Mg(OH) ₂ and CaCO ₃

다. Fig. 15와 같이 약 35일의 실험기간 동안 부식이 진행되지 않고 -450~-500 mV/SSCE 값을 그대로 유지하는 우수한 내부식성을 나타내었다.

4.6 해수전착 코팅적용을 위한 고려사항 도출

다양한 실험을 통하여 해수전착 코팅철근의 제작조건이 도출되었다. 상대적으로 낮은 온도, 24시간 이하의 짧은 전착시간, 높은 전류 등이 요구되었다. 해수전착코팅의 두께는 두껍게 제작된 것일수록 내식성 및 내구성이 우수하지만 전착 프로세스 과정에서 코팅화합물로 형성되면서 일정 두께(보통 1500μm)가 되면 그 이상은 쉽게 형성되기 어렵다 (비엔티엔지니어링, 2010). 또한 과도한 코팅막의 두께는 박리 및 부착력 저하를 야기한다. 그러므로 철근의 내식성 및 기능성을 갖기 위한 적정 두께는 400~800μm 정도로 판단되었다. 또한 고내구성 코팅을 얻기 위해 철 이외의 다른 양극 (AZ31)전극이 필요함을 알 수 있었다.

또한 경도가 높은 Ca화합물 보다 경도가 낮지만 밀착성을 양호하게 하는 Mg화합물의 부착을 초기에 촉진함으로써 코팅막이 취성이 아닌 인성을 가질 수 있는 것으로 판단된다. 도출된 고려사항을 정리하면 Table 4와 같다.

5. 결론

해수전착 코팅 시스템의 개발을 통하여 도출된 결론은 다음과 같다. 본 연구에서 도출된 실험조건 등은 철근전착에 직접 적용되어 이를 이용한 코팅철근 및 RC 구조의 내구적, 구조적 실험이 병용될 것이다.

- (1) 예비 실험을 통하여 Mg(OH)₂와 CaCO₃를 강판에 전착시킴으로서 해수이용 전착 코팅 시스템을 개발하였다. 온도, 전류밀도 등의 변수를 고려하여 실험한 결과, 시간의 증가에 따라서 Mg(OH)₂는 감소하였으며, CaCO₃는 증가하였다. 초기에 생기는 코팅막은 Mg(OH)₂이므로 철근과의 완벽한 부착을 위해 Mg(OH)₂가 활성화되는 전착조건을 도출하였다. 낮은 온도, 24시간이내의 짧은 전착시간, 높은 전류 등이 RC용 철근의 전착시 요구되는 조건으로 도출되었다.
- (2) 본 실험에서 다양한 음극전극을 검토한 결과, 철을 사용하는 것보다 AZ31 전극을 사용함으로써 고내구성 및 내충격성을 확보한 코팅막을 제작할 수 있었다.
- (3) 도출된 전착 코팅막은 SEM, EDS 및 XRD 회절 실험을 통하여 성분이 분석되었으며, Mg(OH)₂ 및 CaCO₃ 화합물임을 확인하였다. 전기화학적 양분극 평가에서 매우 낮은 전류밀도를 확보하고 있었으며, 정전위 실험결과에서도 0.2V에서 1200초 동안 막의 파괴 없이 매우 낮은 전류밀도($10^{-4} \sim 10^{-6} \text{A/cm}^2$)를 보임으로서 부식저항성을 확보하고 있었다.

참고문헌

1. 김정섭, 신용석, 이설, 김광석, “염화물이 철근콘크리트의 부식에 미치는 영향”, 한국구조물진단학회지, 제9권 2호, 2005, pp.147-154.
2. 비엔티엔지니어링, 용융도금 및 해수전착코팅에 의해 제작한 콘크리트 강화용 방식철근재료의 실용적 개발, 06건설핵심 D08, 연구보고서, 2010, pp.88-144.
3. 양은익, 진상호, 김명유, 최윤석, 한상훈, “초기 휨균열이 철근 콘크리트 부재의 염화물 침투저항성에 미치는 영향”, 한국구조물진단학회지, 제15권 2호, 2011, pp.79-87.
4. 이찬식, 배일용, 김기준, 문경만, 이명훈, “천연해수 중 전류밀도 변화에 따라 형성된 환경친화적인 전착 코팅막의 특성 분석”, 한국표면공학회지, 제37권 5호, 2004, pp.253-262.
5. 이찬식, 이명훈, 천연 및 인공해수를 이용하여 제작한 환경친

-
- 화학적 전착코팅막의 형성 특징, 한국박용기관학회지, 제28권 6호, 2004, pp.1000-1009.
6. Broomfield J.P. Corrosion of steel in concrete : understanding, investigation and repair, London, E&FN, 1997, pp.2-18.
 7. Emmons, P. H., Concrete Repair and Maintenance Illustrated, R. S. MEANS COMPANY, 1994, pp.36-42.
 8. Hassonand, D. F., Corwe, C. R., Materials for Marine System and Structures, vol. 28, Academic press, 1998, pp.46-49.
 9. Iretthewey, K. R., Chamberiain, J., Corrosion for Science and Engineering, Longman Scientific & Technical, 1995, pp.375-388.
 10. JIS K 5600-4-3 Testing Methods for Paints - Part 4: Visual Characteristics of Film, 2008, pp.1-12.
 11. Kwon, S.-J., Na, U. J., Park, S.-S., Jung, S. H., "Service Life Prediction of Concrete Wharves with Early-Aged Crack : Probabilistic Approach for Chloride Diffusion", Structural Safety, vol. 31, No. 1, 2010, pp.75-83.
 12. Lee, C. S., Kim, Y. J., Kim, K. J., Lee, M. H., "Calcareous Deposit Films Prepared in Seawater and their Properties Analysis", Proceedings of the Korean Institute of Surface Engineering, Spring Annual Conference, 2003, p.30.
 13. Lee, M. H. Ryu, H. J., "Surface Coating Method of Environment-Friendly Calcareous Deposit formed in Natural Seawater", Fourth International Symposium on Biomimetic Materials Processing, vol. 4, 2004, p.94.
 14. Lee, M. H., Moon, K.-M., Kim, J.-D., Jun, K, Kim, K.-H., "Environmental Friendly Hybrid Coating Prepared by Electro-Deposition Method at Various Seawater Conditions", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, vol. 19, 2009, pp.110-113.
 15. Moller, H., "The Influence of Mg+ on the Formation of Calcareous Deposit on a Freely Corroding Low Carbon Steel in Sea Water", Corrosion Science, vol. 49, 2007, pp.1992-2001.
 16. Ou, K. C., Wu, J. K., "Effect of Calcareous Deposits Formation on the Hydrogen Absorption of Steel", Materials Chemistry and Physics, vol. 48, No. 1, 1997, pp.52-55.
 17. Ryu, H. J., Lee, M. H., "Electro-deposit Formed by Mesh-Electrodeposition Technology on Steel Plate in Seawater and Their Corrosion Resistance", Journal of the Corrosion Science Society of Korea, vol. 29, No. 4, 2000, pp.240-250.
 18. Sakurada, S., Irie, H., Yoshida, Y., "Development of Reinforced Concrete Corrosion Amount Presumption Method by Ultrasonic Method", 17th World Conference on Nondestructive Testing, Shanghai, China, 2008, pp.1-6.
- (접수일자 : 2012년 4월 5일)
 (수정일자 : 2012년 7월 2일)
 (심사완료일자 : 2012년 7월 27일)

요 지

본 연구는 해수에 존재하는 다량의 칼슘 및 마그네슘 이온을 전기적으로 강판에 전착하는 전착시스템을 개발하는 것이다. 최종적인 목표는 해수를 이용하여 전착한 구조용 철근의 개발이며, 본 연구는 1단계 연구로서 고내구성 철근개발을 위한 전착시스템 개발에 목적을 두었다. 다양한 전극과 온도, 전류밀도, 코팅시간 등을 변수로 하고 실험을 수행하여 철근 코팅을 위한 최적의 조건을 도출하였다. 탄산칼슘(CaCO_3)과 수산화마그네슘($\text{Mg}(\text{OH})_2$)으로 구성된 코팅층은 SEM, EDS, XRD 등을 통하여 성분을 파악하였으며, 자연전위 및 전류밀도를 분석하여 기존의 철보다 부식에 대하여 매우 안전함을 확인하였다. 본 연구의 성과를 이용하여 고내구성 강재의 구조적, 내구적 실험에 대한 토의가 2차 연구에서 추가적으로 수행될 것이다.

핵심 용어 : 철근, 부식, 해수전착, 고내구성, 전류밀도