

## 전기화학적 임피던스법에 의한 철근콘크리트의 부식연구

강 태 혁<sup>†\*</sup> · 조 원 일 · 조 병 원 · 주 재 백\* · 윤 경 석

한국과학기술연구원 전지·연료전지 센터, \*홍익대학교 화학공학과  
(1998년 5월 21일 접수, 1998년 8월 4일 채택)

### Studies on the Concrete Reinforcement Corrosion by Electrochemical Impedance Spectroscopy

Tae-Hyuk Kang<sup>†\*</sup>, Won-Il Cho, Byung-Won Cho, Jeh-Beck Ju\*, and Kyung-Suk Yun

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

\*Department of Chemical Engineering, Hongik University

(Received May 21, 1998; accepted August 4, 1998)

**요 약** 전기화학적 임피던스법 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 사용하여 염소이온에 의한 철근 콘크리트의 부식현상을 연구하였다. 콘크리트를 만들 때 물에 용해된 상태의 염소이온은 콘크리트 내부에 존재하게 되며, 이 염소이온의 농도를 변화시키며 실험을 수행하였다. 재령 400일 이상 EIS법으로 측정된 결과, 세밀한 전기화학적 등가회로 및 물리적 모델을 구성하였으며, 얻어진 임피던스 파라미터로부터 철근 콘크리트의 부식현상을 물리적 모델로 설명할 수 있었다. 실험에서 얻은 측정값과 CNLS(complex nonlinear least squares) fitting법으로 구한 값은 잘 일치하였으며, 모델로부터 얻어진 임피던스 상수를 이용하여 부식 속도를 계산할 수 있어 이를 통한 부식 속도 예측이 가능함을 알 수 있었다.

**Abstract:** Corrosion behavior of steel reinforcements embedded in concrete containing various chloride ion concentrations was investigated by an electrochemical impedance spectroscopy(EIS). Chloride ions were introduced into the concrete by dissolving the NaCl and CaCl<sub>2</sub> in the water with a given weight of cement. Based on the impedance parameters measured by EIS, more complete equivalent circuit, a schematic physical model, and the mechanism of concrete reinforcement corrosion were suggested. By the implement of experimental impedance parameters obtained from the model with corresponding CNLS-fitting data, the corrosion rate of steel reinforcement with chloride ions could be predicted.

**Key words:** Concrete Reinforcement Corrosion, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Corrosion

### 1. 서 론

철근 콘크리트는 인장 강도에 약한 콘크리트를 철근으로 보완하고, 부식 문제를 갖고 있는 철근을 콘크리트가 보호하는 우수한 내구성을 지닌 복합체이다. 그러나, 이와 같은 상호 보완 관계가 깨어질 때 철근 콘크리트 구조물은 내구성이 저하되어, 경제적인 손실 및 구조물의 안전에 이상을 가져오게 된다. 콘크리트 내부에 삽입되는 저탄소강의 철근은 초기에 콘크리트를 타설할 때부터 강알칼리성(pH 12.5 이상)의 환경을 제공하는 시멘트의 영향 때문에 표면에 부동태 피막이 형성되므로 이는 일차적인 부식의 보호 작용을 하고 있다. 더욱이 치밀하게 만들어진 콘크리트 덮개는 외부의 유해한 부식인자로부터 철근을 보호하게 된다.

이러한 보호에도 불구하고 철근의 부식을 진행시키는 주된 요인으로서 CO<sub>2</sub>에 의한 중성화와 염소이온의 침투 등을 꼽을 수 있다[1,2]. 중성화 현상은 콘크리트내의 강알칼리성 환경이 중성화되어 더 이상 철근을 보호하지 못하게 되는 것이다. 콘크리트 속에 염소이온이 존재하면 철근 표면에 형성된 다공성의 부동태 피막이 파괴되어 공식(pitting corrosion) 등의 형태로 부식을 진행시킨다. 염소이온은 최근 골재의 부족으로 인한 해사 사용의 증가와, 겨울철의 결빙 방지제의 사용, 해양 환경 등에 의한 침투 등, 다양한

경로를 통하여 콘크리트 내부에 공급되게 된다. 콘크리트 내부로 침투한 염소이온에 의한 부식반응의 심각성은 염소이온이 부식반응에 촉매 역할을 하는데 있다.

초기에 존재하는 염소이온은 시멘트성분과의 화학반응에 의하여 Friedel 염(3CaO · AlO<sub>3</sub> · CaCl<sub>2</sub> · 10H<sub>2</sub>O)으로 불리는 복합염의 형태로 일부가 고정되기도 하지만[3], 이는 소량이며 그 외의 염소이온들은 반응으로 인해 소멸되지 않고 계속 부식반응에 참여하게 된다. 또한 소량의 부식생성물 존재시 또는 초기 부식생성물과의 반응으로 calcium-chloro-ferrite 등의 생성물과 견습반복에 의한 recrystallised salts등이 되기도 한다[10]. 철근에 부식이 일어나면 부식생성물로 인해 원래 체적보다 수 배이상 철근의 체적이 증가하게 되어 구조물의 균열 등을 발생시키고, 이러한 균열을 통하여 공급되는 여러 부식요소들에 의해 부식은 더욱 가속되어 결국, 구조물의 수명을 단축시키거나 안전에 문제를 일으킨다. 이러한 철근의 부식현상에 대한 이해와 측정 방법 및 방지에 대한 연구는 세계적으로 오랜 기간 수행되어 왔으나, 국내의 경우 근래에 들어 단지 일부의 연구자들에 의해 기초적 수준의 연구가 진행되고 있다.

따라서 본 논문에서는 염소이온에 의한 철근부식을 측정하기 위한 기초연구의 일환으로서, 최근 철근 콘크리트의 부식거동 및 부식정도를 측정하는데 많이 시도되고 있는 전기화학적 방법[4]중 교류 임피던스법을 이용하여 철근 콘크리트 구조물의 부식특성에 대하여 고찰하고자 하였다.

† 주 저자 (e-mail: thkang@kistmail.kist.re.kr)

2. 이론적 배경

콘크리트는 시멘트의 주성분인 산화 칼슘(CaO)과 물과의 반응으로 생성된 Ca(OH)<sub>2</sub>에 의해 강알칼리성(pH. 12.5~13)의 환경을 가지므로 콘크리트 내부의 철근 표면에 부동태 피막 (passive film)이 형성된다. 이 부동태 피막은 철근을 부식으로부터 보호하지만 대기 중으로부터 침입하는 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)에 의하여 콘크리트 환경이 중성화(pH 저하, 약 8)되어 제거되기도 하며, 공격성이 강한 염소이온에 의해 파괴되기도 한다[1,2]. 철의 Pourbaix diagram에서 콘크리트와 같은 강알칼리성의 환경에서 철은 metal oxides 또는 metal hydroxides 형태의 부동태 피막을 형성하고, pH 저하가 일어나면 부식영역으로 이동함을 알 수 있다[5]. 그러나, 중성화에 의한 영향보다 심각한 것은 염소이온에 의한 철근의 부동태 피막 파괴와 이에 따른 부식가속화 현상에 있다. 콘크리트 내부의 강알칼리 환경에 의해 철근 표면에 형성되는 부동태 피막은 염소이온의 공격에 매우 취약하므로, 콘크리트 내부 또는 외부에서 작용하는 염소이온이 철근부식에 미치는 영향은 매우 크다.

철근 콘크리트 내부에서 진행되는 철근의 부식반응은 전기화학적 반응이며, 콘크리트 매트릭스는 전기 저항이 매우 크기 때문에 염소이온과 같은 공격성 이온의 침입을 잘 차단하면, 일차적으로 철근 부식의 발생을 충분히 막을 수 있다. 그러나, 일반적으로 해양환경에 노출된 재령 30년 정도의 구조물의 경우 콘크리트 내부에 침투해 있는 염소이온의 양이 약 9 kg/m<sup>3</sup> 정도임을 감안할 때 철근의 부식은 피할 수 없는 상황임을 알 수 있다. 특히 최근 해사(海砂)의 사용 등으로 초기에 유입되는 염소이온은 복합염의 형태로 그 일부가 고정되기도 하지만, 이는 소량이며 그 외의 염소이온들은 반응으로 인해 소멸되지 않고 철근의 부동태 피막이 형성되는 시기부터 관여를 하므로, 철근의 부식은 매우 심각하다. 염소이온에 의하여 철근에서는 부식의 한 형태인 공식 (pitting corrosion)이 일어나게 되는데, 이는 전 부분에 걸쳐 일어나는 전면부식 (uniform corrosion)에 비하여 심각한 부식의 형태로서 국부적으로 부식이 진행되어 철근의 단락에 결정적 원인으로 작용할 수 있다. 전기화학적 작용에 의한 전기적 회로(부식전지)로서의 철근 콘크리트는, 콘크리트 내부의 철근이 작은 마이크로 셀과 거대한 마크로 셀의 복합적인 couple을 이루어 상호 작용을 하게 되며, 특히 심각한 마크로 셀의 형성은 음극과 양극의 면적 비를 크게 하여 공식의 심화가 이루어진다.

철근이 부식되면 그 체적은 본래의 약 2.5배 이상 팽창하게 되고, 그 팽창 압력에 의해 철근을 둘러싸고 있는 부위의 콘크리트에 균열이 발생되며, 이러한 균열을 통한 부식인자인 산소와 물, 염분의 원활한 공급에 따라서 부식이 더욱 촉진되어 마침내 콘크리트의 탈리가 일어나 결과적으로 구조물의 안전성 및 수명에 매우 심각한 영향을 주게 된다. 특히, 수분의 지속적인 공급은 철근의 염소이온에 의한 국부적인 형태의 부식을 더욱 가속시키게 된다.

콘크리트 철근의 부식현상이 전기화학반응임에 착안하여, 콘크리트 철근의 부식현상을 이해하고 부식 메커니즘과, 부식진행정도 및 부식예측을 위한 여러 가지 전기화학적 측정 방법들이 시도되고 있다[4]. 하지만 이 방법들은 공통적으로 콘크리트가 갖는 높은 전기저항으로 인하여 많은 어려움을 갖고 있다. Table 2에 철근 콘크리트의 부식연구에 사용되는 전기화학적 방법들을 비교하였다. 일반적으로 가장 많이 사용되고 있는 자연전위 측정법 (half cell potential measurement)은 측정이 비교적 간편하여 현장작용이 쉬우며 일차적으로 철근부식의 유무 등을 알 수 있는 장점이 있으나, 상대적인 부식진행정도만을 알 수 있으며, 가장 중요한 부식속도나 부식 메커니즘 등에 대한 정보를 얻을 수 없으며, 정량적인 부식 양에 대한 정보는 거의 제공하지 못하는 단점이 있다. ASTM

Table 1. Codes of Test Samples

| Conc. of chloride source<br>(wt. % by cement) | Chloride Source |                   |
|---|-----------------|-------------------|
|   | NaCl            | CaCl <sub>2</sub> |
| 0.17  | Sample A        | Sample D          |
| 0.8   | Sample B        | Sample E          |
| 1.7   | Sample C        | Sample F          |

Table 2. Electrochemical Method to Monitor Concrete Reinforcement Corrosion Rate

| 방 법        | 측정 내용                  | 적용성 |      | 부식의 유무 |
|------------|------------------------|-----|------|--------|
|            |                        | 실험실 | 현장   |        |
| 자연전위법      | 반 전위측정                 |     |      |        |
| 전기저항법      | 비저항 측정                 | 높음  | 높음   | 정성적    |
| 분극저항법      | 미소전류인가, 분극저항측정         | 높음  | 높음   | 반정량적   |
| 교류임피던스법    | 미소교류인가, 미소교류인가, 임피던스측정 | 중간  | 낮음   | 정량적    |
| 전기화학적 노이즈법 | 전위변동측정                 | 낮음  | 매우낮음 | 반정량적   |

C876에 규정된 철근전위에 따른 부식 판정법은 황산동 전극을 기준전극으로 했을 때 -316 mV 이하에서 부식 가능성을 90% 이상으로 보고 있다. 그 이상에서 -200 mV까지는 판정을 유보하고 -200 mV 이상에서는 부식이 없는 확률을 90% 이상으로 규정하고 있다.

최근 부식연구에 많이 사용되고있는 교류 임피던스법 (AC-impedance, electrochemical impedance spectroscopy, EIS)이 콘크리트 철근의 부식연구에 도입되었으며, 외국에서 이에 관한 연구가 활발히 진행중이다. 이 방법은 현장작용에는 아직 많은 문제를 갖고 있으나, 부식의 현상연구 및 부식속도의 측정으로 정량적인 부식 양을 계산할 수 있으며 또한 콘크리트의 높은 전기저항으로 인한 오차를 줄일 수 있다는 장점을 가지고 있다.

전기화학적 임피던스법 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS)은 일 전극 (working electrode), 상대전극 (counter electrode) 그리고 기준전극 (reference electrode)으로 구성된 전기화학적 3 전극 혹은 2전극 시스템에 외부신호 (AC-signal)를 인가하여 다양한 주파수 (frequency)영역에서 전극의 응답특성을 알아보는 방법이다. AC-signal의 주파수를 변화시키면서 전극에 인가하게 되면 전극 및 전극계면에서의 변화가 일어나게 되고, 이 변화는 임피던스 및 상변화 등으로 나타난다. 이로부터 철근-콘크리트 계면의 물리적 성질을 알 수 있는데, 부동태 피막의 파괴 (film breakdown), 부식생성물의 생성, 성장 및 전극반응(철근의 부식반응)에 관계되는 확산 (diffusion) 및 전극반응속도 (electrode kinetics) 등에 관한 유용한 정보가 구해지게 된다. 고주파수 영역에서는 전극의 반응속도, 저주파수 영역에서는 물질확산 및 이동에 관한 정보가 얻어진다. 전기화학적 cell은 등가회로 (equivalent electrical circuit)로 나타낼 수 있으며, 이 등가회로는 전기저항과 용량의 조합으로 표현되어 전극의 응답특성에 따라서 다양하게 구성할 수 있다.

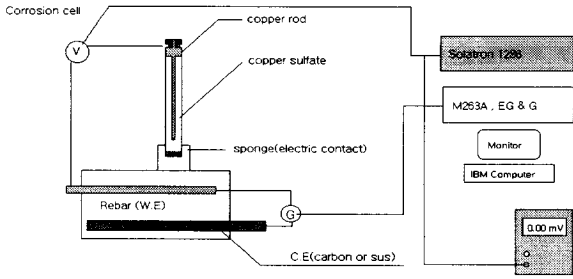


Figure 1. Electrochemical cell of reinforcement concrete corrosion.

### 3. 실험

#### 3.1. 시험체

실험에 사용한 철근콘크리트 시험체는 10×15×25 cm(가로, 세로, 높이)의 각주형으로 ASTM G902-92를 참고하였고, w/c의 비를 0.47로, Figure 1과 같이 Ø10 mm의 철근과 SUS를 콘크리트 피복 두께가 20 mm가 되도록 삽입하여 제작되었다. 염소이온은 두 종류의 시약(NaCl, CaCl<sub>2</sub>)을 시멘트에 대한 무게 비로 각각 0.17, 0.8, 1.7%가 되도록 물에 녹여서 초기 시험체 타설시 투입하였다. 매입된 철근은 현장에서 사용되는 것으로, 현장 보관시 약간의 부식생성물이 있던 것을 sand paper로 제거 해주고 이것을 다시 산 처리한 후 세척, 건조하여 사용하였다. 철근은 처리 후 육안으로 부식 생성물을 볼 수 없었으나, 일반적으로 현장에서 보관되는 철근의 경우 약 0.01~0.5 mm의 세공이 체적의 90% 가깝게 차지하는 부식 생성물을 가지고 있는 것으로 알려져 있다[8]. Table 1에 실험에 사용된 시험체들을 나타내었다.

#### 3.2. 실험방법

Figure 1에 제작된 시험체와 AC-impedance법을 이용하는 전기화학측정 장비를 나타내었다. 매입된 철근을 일 전극으로, SUS를 상대전극으로, ASTM C867에 의해 제작한 황산동 전극(Cu/CuSO<sub>4</sub>)을 기준전극으로 사용하였으며, 기준전극과 철근의 원활한 전기적 접촉을 위하여 ASTM C876규격에 의한 wetting solution을 사용하였다. 측정은 우선 전극이 평형전위(open circuit potential)에서 안정화된 다음, 이 평형전위로부터 20 mV의 AC signal을 1 MHz~10 mHz 범위로 인가하였다. 측정장비로는 EG & G사 potention/galvanostat 263A와 Schlumberger사의 SI 1286 electrochemical interface, SI 1260 impedance/gain phase analyser를 사용하였고, 이의 구동 및 결과 분석을 위해 Schlumberger사의 Imped software를 이용하였다. 가정된 등가회로와 측정결과와의 비교와 각 파라미터의 정량적 계산을 위하여 Zsim software를 이용하여 CNLS(Complex Nonlinear Least Squares) fitting을 실시하였고, 또한 계산된 파라미터를 가지고 부식속도를 구하여 부식정도를 나타내었다.

### 4. 결과 및 고찰

#### 4.1. 철근콘크리트부식의 임피던스 모델

전기화학적 임피던스 측정법을 이용하여 부식 메커니즘 및 부식정도를 측정하거나 전기화학적 현상을 이해하고자 할 때는 우선적으로 그 시스템의 물리적 구조모형을 고려해야 하며 이 모델에 따라서 전기화학적 등가회로를 구성하게 된다. 이러한 구조모형은 실험을 통하여 얻어진 각 파라미터들의 해석을 보다 명확하게 해주며, 부식 메커니즘의 복잡한 부분의 해석을 가능하게 하여 준다.

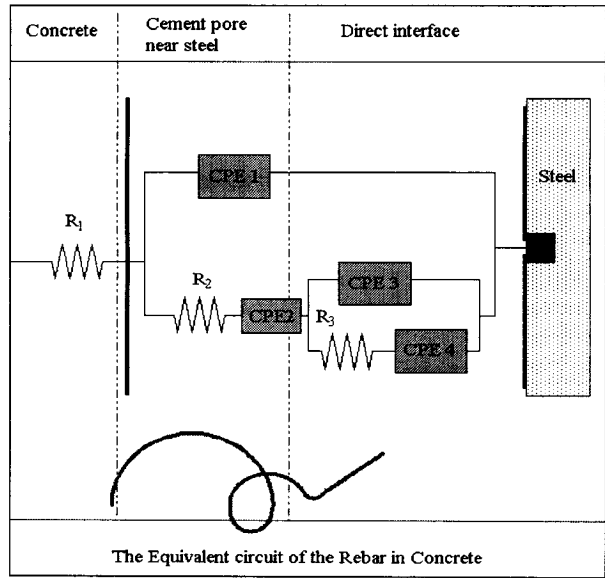


Figure 2. Equivalent circuit and physical structure model of steel concrete corrosion.

이미 보고되어진 일반적인 물리적 구조모형 (physical structure model)은 콘크리트 매트릭스 (concrete matrix)와 계면막(interfacial film), 그리고 부식반응이 일어나는 전기이중층 (electric double layer)으로 구성되어 있는데, 이 구조모형은 철근콘크리트 부식체계 (concrete reinforcement corrosion system)의 기본요소를 포함하고 있기는 하지만 실제 측정된 결과와 비교해보면, 반원(semi-circle)의 일그러짐 (depression) 및 유도효과 (inductance) 등의 현상을 설명하기에는 부족하다[6]. 따라서 Figure 2에 본 연구에서 얻어진 임피던스 측정 결과에 입각한 보다 세밀하게 발전된 등가회로를 제안하였다. 이 물리적 구조 및 등가회로 모델은 세공 (pore)을 갖고 있는 전극 및 matrix에서 보여지는 일그러짐 (depression)현상을 첨가하여, 그 정도를 포함하는 CPE(constant phase element)와 실험결과에 나타난 유도효과 (inductance)가 포함되도록 하였다. 또한 피복 콘크리트부분을 벌크 부분과 철근 인접부의 시멘트 세공 (cement pore near steel)부분으로 세분화하였고, 경계막과 전기이중층 부분을 철근표면 (direct interface)으로 단순화하여 세 부분으로 구성하였다.

전기화학적 임피던스는 비교적 넓은 주파수 영역에서 측정되는데, 콘크리트 내부의 화학적, 미세 구조적 변화뿐만 아니라 철근과 콘크리트의 계면 특성에 따라서 다르게 나타난다. 본 연구에서 제안된 모델을 세부적으로 기술하면, 첫 번째 철근표면 부분은 금속 표면에 형성되는 부동태에 기인하여 다공성 막 형태로 철근 표면에 생성되는 철 생성물에 관계되며, 두 번째 철근 인접부의 시멘트 세공 부분은 부식 생성물과 시멘트 반죽의 반응결과로 생성되는 생성물에 기인한다. 마지막 벌크 콘크리트 부분은 피복콘크리트 (concrete cover)에 있는 전해질의 저항을 말한다[8].

반원의 일그러짐 정도를 고려하여 첨가한 CPE를 임피던스 식으로 표현하면 식 (1)과 같다.

$$Z_{CPE} = R/[1 + (iT\omega)^{PHI}] \tag{1}$$

식 (1)에서 T는 전기용량 (capacitance)을 나타내며, dispersion factor(PHI, exponent)는 생성물에 균일성을 나타내는 것으로 이것이 1인 것은 기본적인 parallel R-C circuit임을 말하며, 1보다 작

은 것은 균일성이 떨어짐을 의미한다. 두 번째 부분에서 dispersion factor(CPE1)는 철근 주위에 있는 콘크리트의 불균일성을 고려한 것이고, dispersion factor(CPE2)는 특이흡착 (specific adsorption)이나 공간전하 분극영역 (space charge polarization region)과 관계되어 나타나는 현상을 고려한 것이다[9]. 첫 번째 부분의 dispersion factor(CPE3, 4)는 철근 표면에 존재하는 철 생성물의 균일성과 세공 정도 및 이 세공을 통한 확산 (diffusion)현상을 말하여준다.

4.2. 철근콘크리트 부식현상과 임피던스와의 관계

철근과 콘크리트사이 존재하는 계면의 물리적 성질과 전기화학적 임피던스와의 이론적 관계를 살펴보면, 철근과 콘크리트 계면에서 얻어지는 임피던스 성분은 많은 물리적 의미를 지니고 있음을 알 수 있다. 먼저 철근 부식이 일어나지 않는 경우, 시멘트 세공부분에서 철의 부식 생성물은 없게 되며, 얻어지는 Nyquist 그림에서 한 개의 반원만을 볼 수 있다. 즉, 앞에서 언급한 세 부분 중 두 번째 부분이 없어지게 되는 것이다. 결과적으로 전해질의 저항과, 아크의 연장부분에서 전하전달 저항이 나타나게 되며, 공격성 전해종 (aggressive electrospecies)이 존재하는 경우, 부동태 피막 및 시멘트 세공을 통한 확산 현상을 보이는 직선영역이 나타난다.

철근 부식이 일어나는 경우, 철근 부식 생성물은 시멘트 반죽과 반응하게 된다. 따라서 Nyquist 그림은 두 개의 반원과 이 다공성 반응 생성물을 통한 확산현상을 보이는 직선영역을 보인다. 부식된 철근과 철 생성물과 시멘트 반죽과의 반응 생성물에 접촉에 의한 다공성 생성물이 남아 있을 때 확산현상은 이 생성물을 통해 일어날 수 있으며, 낮은 주파수 영역에서 확산현상을 말해주는 직선영역이 나타나게 된다. 시멘트가 경화되는 동안에 철근과 접촉하고 있는 콘크리트의 전이영역 (transition zone)의 구조는 벌크와 다른데, 상대적으로 다른 곳에 비해 높은 다공성, 높은 calcium hydroxides와 낮은 무수 시멘트가 관찰되는 것으로 알려졌다[7].

염소에 의하여 초기 부동태 피막의 파괴가 일어나는 탈부동태화 후의 철근 부식영역에서는 철근 표면에 형성되어 있는 부동태 피막이 제 역할을 하지 못하게 되고, 작은 영역부터 탈부동태화 과정이 일어나게 되는데, 이로 인해 공식이 나타난다. 이 반응과정은 lepidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH), goethite ( $\alpha$ -FeOOH) 또는 magnetite ( $Fe_3O_4$ ), alcagantite ( $\beta$ -FeOOH)의 "green rust"라는 생성물을 만들게 된다. 이 반응 생성물은 콘크리트 내부의 염소이온과 산소에 의존하여 많거나 적은 염소이온을 포함하게 된다. 탈부동태화 과정이 시작되는 초기에 철 생성물 층은 불균일하게 나타나는데 이는 부동태 피막이 철근 표면에 일부만 존재하는 것을 의미하며, 부식반응이 계속 진행됨에 따라서 탈부동태화 면적이 증가하여 철근 표면은 마침내 두꺼운 층의 부식생성물을 갖게 된다.

4.3. 임피던스결과의 해석

Figure 3에 염분을 시멘트에 대한 무게 비로 1.7 wt. % 농도로 넣어준 시험체의 재령 270일째에 구한 Nyquist 그림을 나타내었다. 그림에서 제안된 등가회로로 CNLS fitting한 결과(실선)와 실험에 의해 얻어진 측정된 결과와 잘 일치함을 알 수 있으며, 이로부터 제안된 등가회로의 타당성과 계산된 각 파라미터 값이 신뢰할 수 있는 것임을 알 수 있었다.

제안된 등가회로에 의한 전체 임피던스는 식 (2)와 같이 표현된다.

$$Z_{total} = R_o + \left\{ Z_{CPE1} + \left[ (R_1 + Z_{CPE2}) + \left\{ Z_{CPE3} + (R_2 + Z_{CPE4})^{-1} \right\}^{-1} \right]^{-1} \right\}^{-1}$$

현재까지 약 400일정도 임피던스측정이 진행되었는데 그 결과를 Figure 4~9에 Nyquist plot으로 각각 나타내었다. 각 시험체의 시

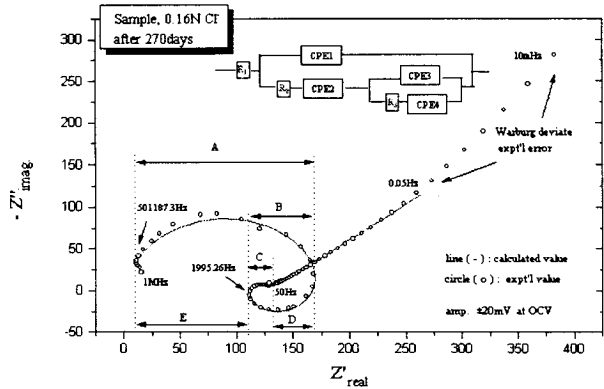


Figure 3. The Nyquist plot of rebar concrete with 1.7 wt. % Cl<sup>-</sup> of cement after 270 days.

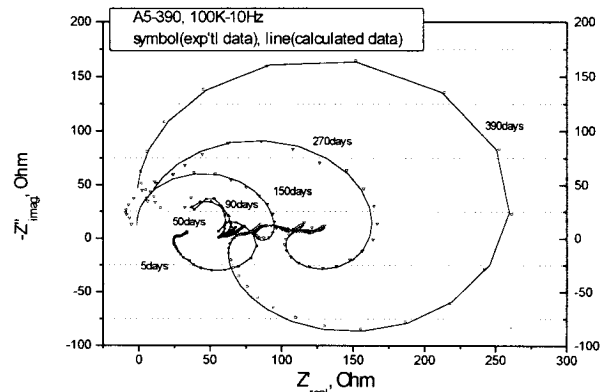


Figure 4. The Nyquist plot of sample A with time.

간별 Nyquist 그림에서 전체적으로 유도효과가 나타남을 볼 수 있다. 일반적으로 전기화학적 임피던스법을 이용하여 산 용액에서 철의 부식현상을 연구한 결과에서는 이러한 유도효과가 보고된 바 있으나, 철근콘크리트 시스템의 강알칼리 환경에서는 알려지지 않았다. 그러나 염소이온에 의한 철근의 부식이 pitting corrosion의 형태로 진행되므로 국부적으로는 chloride에 의한 acid chloride pit electrolyte 생성됨을 상기할 필요가 있다. 유도효과는 주로 시스템의 기하적 구조, 전기화학 반응의 이상경로, 미세구조 변화 및 흡착 (adsorption)등에 기인하여 일어나는 것으로 알려져 있다[6]. 그림에서 시간 경과에 따라 첫 번째 반원의 크기 증가에 따른 유도효과의 증가를 알 수 있는데 첫 번째 반원이 전이영역, 즉 철근에 인접한 벌크 콘크리트와 다른 구조 및 성분을 갖고 있는 시멘트 세공부분을 나타낸다는 사실로 미루어 볼 때, 본 연구에서의 철근 콘크리트 시스템에 나타나는 이 유도효과는 철근콘크리트 전이영역에서 앞에서 언급한 높은 calcium hydroxides가 관찰되는 사실로부터, 이는 시멘트의 주성분에 물이 결합되는 수화반응의 결과로서 cement gel이 많이 생성되었다는 것을 말하며 이로 인해 이 전이영역에서는 벌크와 다르게 콘크리트의 결합력 (binding force)이 높게 되어 세공의 구조가 벌크와 다르게 생성되게 되는데 이와 관련이 있는 것으로 보이며, 또한 이미 언급한 바와 같이 전기화학적 시스템에서 유도효과가 관찰되는 주된 이유로서의 전해종에 특이 흡착과 전극계면 부근에서의 공간전하의 분극 가능성을 생각할 수 있다. 이미 알려진대로 염소이온 존재시 철의 부식과정에서 녹아나온 철이온이 부동태 피막이나 일차적인 부식 생성물층 밖에서 salt island(FeOCl)을 만들게 되고[5] 이때 철이온은 외부의 수분등과

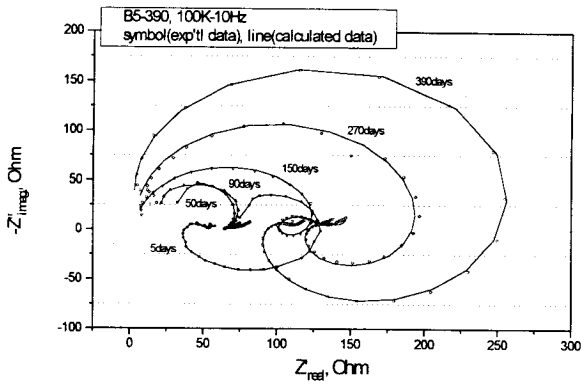


Figure 5. The Nyquist plot of sample B with time.

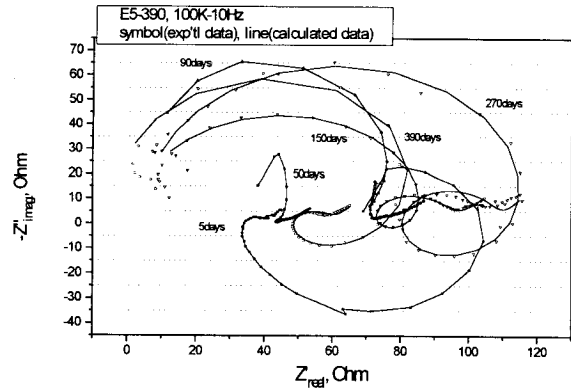


Figure 8. The Nyquist plot of sample E with time.

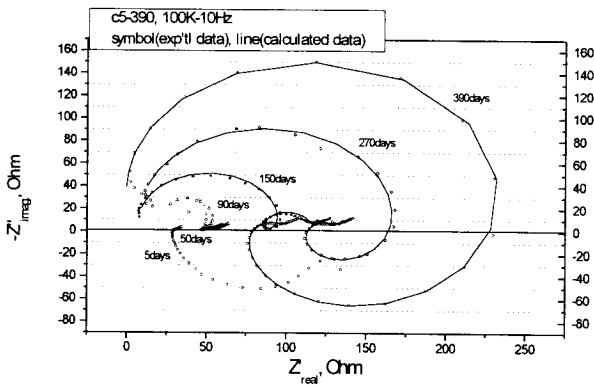


Figure 6. The Nyquist plot of sample C with time.

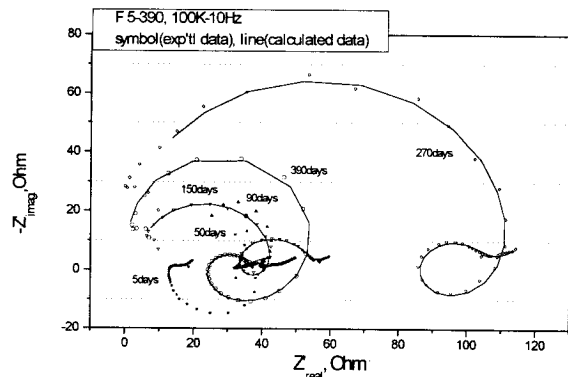


Figure 9. The Nyquist plot of sample F with time.

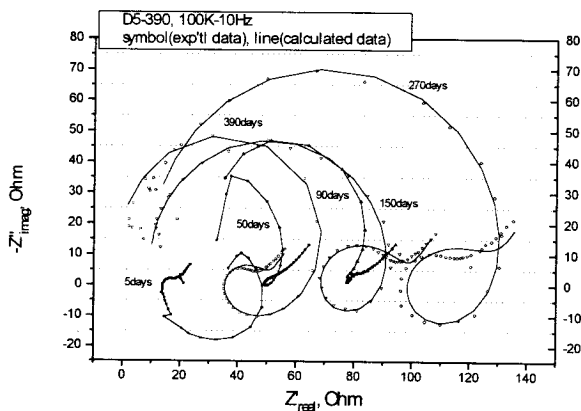


Figure 7. The Nyquist plot of sample D with time.

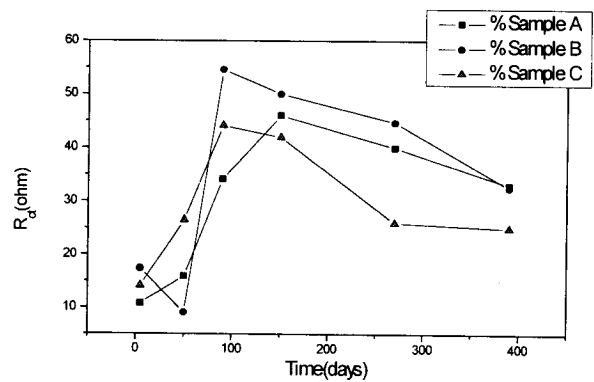


Figure 10.  $R_{ct}$  vs. time for sample A, B, and C.

반응하여 부식생성물을 형성하여 이에 따라 자유로워진 염소이온의 확산이 있게 되는 부식반응경로의 반복 및 철근표면에 부착되는 시멘트 화합물부분의 미세구조 변화에 기인하는 것으로 판단되나 이를 증명하기 위해서는 대한어는 보다 세밀한 연구가 진행되어야 할 것으로 사료된다.

재령 5일째에서 얻어진 각 시험체에 대한 Nyquist 그림에서 철근 표면에 형성된 부동태 피막을 통한 확산을 의미하는 직선구간과 일그러진 반원은 부동태 피막이 전체적으로 균일하게 생성되지 않았음을 말하여 주는데, 이는 철근 시편의 처리 시에 완전히 제거되지 않은 약 0.01~0.5 mm의 부식 생성물 또는 부동태 피막 생성 반응에 밀접한 관계를 갖는 초기 투입된 염분 등에 기인하는 것으

로 사료된다. 재령 50일과 90일째의 각 시험체로부터 구한 Nyquist 그림에서 부동태 피막의 파괴, 이로 인한 부식 생성물의 형성, 이 생성물과 철근에 인접한 시멘트 반죽과의 반응에 의하여 벌크 콘크리트와는 서로 다른 미세구조와 상을 갖는 전이 영역이 나타남을 알 수 있다.

그러나 지금까지의 실험에서 얻어진 데이터를 CNLS fitting한 결과는, 초기 부식생성물과 시멘트 반죽과의 반응으로 인한 전이영역의 불안정성과 벌크와 다른 미세구조의 생성등으로 인해 실험값과 잘 일치하지 않았으며, 또한 이를 신뢰할 수 있는 임피던스 파라미터로 나타낼 수 없었다. 전이 영역이 안정된 재령 150일 이후에는 잘 발달한 반원 등을 얻을 수 있었고, CNLS fitting으로 계산된 결과와 실험 값이 잘 일치하는 신뢰할 수 있는 임피던스 파

Table 3. Resistance Values( $\Omega$ ) of the Impedance Parameters with Time

|          | R1   |      |      |      |      |     | R2   |      |      |      |      |      | R3   |      |      |     |      |      |
|----------|------|------|------|------|------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|------|------|
|          | A    | B    | C    | D    | E    | F   | A    | B    | C    | D    | E    | F    | A    | B    | C    | D   | E    | F    |
| 5 days   | 3.4  | 5.5  | 27.8 | 27.3 | 24.4 | 6.6 | 21.3 | 17.9 | 0.8  | 8.2  | 7.9  | 6.4  | 10.8 | 17.4 | 14.1 | 9.7 | 8.9  | 2.4  |
| 50 days  | 0.2  | 22.9 | 2.7  | -    | 5.3  | 1.8 | 56.7 | 40.2 | 39.4 | -    | 37   | 29.5 | 9.1  | 26.5 | 34.1 | -   | 14.8 | 19.6 |
| 90 days  | 15.8 | 8.4  | 0.4  | 0.7  | 0.3  | 1.3 | 15.5 | 15.5 | 34.6 | 75.4 | 0.6  | 37.4 | 34.1 | 54.6 | 44.1 | 7.5 | 83.8 | 10   |
| 150 days | 1    | 4    | 7.2  | 10   | 2    | 4.2 | 63.7 | 75.4 | 67.6 | 44.6 | 51.6 | 17.5 | 46   | 50   | 42   | 44  | 43   | 32   |
| 270 days | 4    | 6    | 9    | 10   | 8    | 1   | 82.7 | 74.8 | 97.4 | 81.5 | 59.7 | 75.5 | 40   | 44.7 | 26   | 41  | 41   | 28   |
| 390 days | 5    | 9    | 5    | 1    | 1    | 4   | 44.5 | 71.1 | 65.3 | 29.2 | 43   | 15.5 | 33   | 32.6 | 25   | 21  | 16.4 | 18.5 |

Table 4. Corrosion Rate of Different Samples

|         | 부식전류, $\mu A/cm^2$ |       |       |       |       |       | 부식속도, mm/yr |      |      |      |      |       |
|---------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|------|------|------|------|-------|
|         | A                  | B     | C     | D     | E     | F     | A           | B    | C    | D    | E    | F     |
| 5 days  | 203.7              | 126.5 | 156.2 | 227.0 | 247.4 | 916.9 | 2.44        | 1.49 | 1.87 | 2.71 | 3.04 | 10.92 |
| 50 days | 138.4              | 241.8 | 83.0  | -     | 148.8 | 112.3 | 1.68        | 2.89 | 1.01 | -    | 1.77 | 1.34  |
| 90 days | 64.5               | 40.4  | 50.0  | 29.2  | 26.2  | 220.2 | 0.76        | 0.50 | 0.60 | 3.55 | 0.30 | 2.64  |
| 150days | 46.7               | 43.9  | 52.3  | 50.0  | 51.3  | 68.8  | 0.56        | 0.53 | 0.63 | 0.60 | 0.60 | 0.83  |
| 270days | 55.1               | 49.3  | 84.8  | 53.6  | 53.6  | 78.7  | 0.66        | 0.58 | 1.01 | 0.63 | 0.63 | 0.93  |
| 390days | 66.8               | 67.5  | 88.1  | 104.9 | 134.4 | 119.1 | 0.78        | 0.81 | 1.04 | 1.24 | 1.6  | 1.42  |

라미터를 분리해낼 수 있었다. Table 3에 각 시험체의 임피던스 파라미터중 중요한 저항 성분들을 시간별로 나타내었다. 표에서 재령 90일경까지의 불안정한 상태가 지나면 분극저항이 감소하는 것을 알 수 있다.

4.4. 임피던스 측정에 의한 콘크리트 철근의 부식량 계산

Table 3의 결과를 시간대 저항 값으로 Figure 10에 나타내었다. 또한 이 분극 저항 값을 가지고 부식반응 속도를 나타내주는 부식 전류를 계산할 수 있는데, 부식전류는 아래의 (3) 식에 의해  $R_{ct}$ (여기서 R3)를 대입함으로 얻어지게 된다. 부식속도를 나타내는 방법에는 여러 가지가 있는데 그중 가장 보편적인 것이 부식전류로 표현하는 방법이고, 일반인들도 쉽게 이해할 수 있는 MPY(mils penetration per year)로 나타내는 방법이 있다. MPY란 말 그대로 연간 부식되는 거리 (깊이)를 나타낸 것인데 mils( $10^{-3}$  inch) per year를 단위로 하고 있다. 이를 우리가 쉽게 쓰는 단위로 환산하여 mm/year로 표현할 수도 있다. 이의 계산 식은 아래와 같다.

$$i_{corr} = \left( \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right) \times \frac{1}{2.3} \times \frac{1}{R_{ct}} \quad (3)$$

여기서  $\beta_a$ ,  $\beta_c$ 는 Tafel constant로서 각각 약 0.1의 값을 갖는다[3].

$$r = \frac{m}{IA} = \frac{ia}{nF} \quad (4)$$

여기서 A: surface area, I: current density, F: Faraday constant, n: number of charge, D: density, a: atomic weight를 각각 나타낸다. 알려진 철근의 밀도값,  $7.66 g/cm^3$ 을 위 식에 대입하여 부식속도를 mm/yr의 단위로 구하였고, 전류밀도와 함께 그

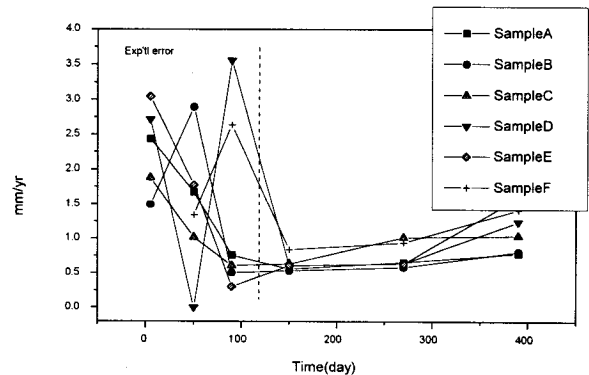


Figure 11. Corrosion rate vs. time for different samples.

결과를 Table 4에 나타내었다. 재령 약 390일때에 측정된 경우 부식 속도는 최고 1.6 mm/yr로 연간 1.6 mm씩 철근이 부식됨을 말하여 주는데, 이것은 시험체중에 매입된 철근의 지름이 10 mm인 것을 감안하면 약 10년 정도 후에 부식 상황이 매우 심각해질 수 있음을 의미한다. Table 4의 결과를 시간대 부식속도로 Figure 11에 나타내었다. 시간이 경과할수록, 염소이온이 증가할수록 콘크리트 철근의 부식속도는 증가하였다.

4. 결 론

이상의 결과를 토대로 본 연구에서의 임피던스법에 의한 철근 부식의 진단은 초기 타설로부터 일정기간의 경과 후(본 연구에서는 120일)가능 하였으며, 제안된 등가회로를 가지고 계산한 값과 실험 결과 값들이 잘 일치함을 알 수 있었다. 얻어진 임피던스 파라미터를 통하여 철근콘크리트의 부식현상을 이해할 수 있었고, 물리적 의미를 알 수 있었으며 철근의 부식속도를 계산할 수 있었다. 본 연구의 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 첫 번째 반원의 증가는 전이영역에서 철근 부식생성물과 시멘트반죽과의 반응으로 인한 전이영역의 변화 및 벌크와 다른 세공을 가지는 구조의 생성 등에 기인하는 것으로 사료된다.
- 2) 전이영역에서 나타나는 유도효과는 콘크리트의 결합력을 제공하는 cement gel의 생성시 이와함께 일어나는 calcium chloro-ferrite 등의 생성 반응등에서 철근 계면등에 특이흡착등이 일어나거나, 이와 함께 아주 작은 미세구조의 변화등으로 기인하는 것으로 사료되나 이를 증명하기 위해서는 이에 대한 많은 연구의 수행이 필요할 것으로 판단된다.
- 3) 전이영역이 안정되는 재령 120일경 이후로부터 data가 신뢰할 수 있는 경향을 보임을 알 수 있었다
- 4) 임피던스 결과에서 얻은 분극저항 값으로부터 부식속도를 계

산할 수 있었고, 염분농도의 증가 및 재령에 따라, 부식속도가 증가(분극저항의 감소)하였다.

5) 재령 약 400일경에 측정된 부식전류를 연간 부식침투거리로 표현한 결과 NaCl을 염분 공급원으로 한 시험체들에서는 약 1 mm( $\pm 0.2$ )/yr, CaCl<sub>2</sub>를 염분 공급원으로 한 시험체들에서는 약 1.4 mm( $\pm 0.2$ )/yr의 값을 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

1. C. L. Page and K. W. J. Treapaway, *Nature*, **297**, 109(1982).
2. L. H. Everett and K. W. J. Treapaway, *Building Research Establishment Information paper IP*, **12**, 80(1980).
3. 이수용, 강병희, 대한건축학회 논문집, **83**, 269(1995).
4. S. G. Mckenzie, *Corrosion Prevention & Control*, **11**, Feb. 11(1987).
5. D. A. Jones, "Corrosion", Macmillan. New York, p. 52, 122, 147(1992).
6. K. K. Sasoe-Crensil, F. P. Glasser, J. T. S. Irvine, *British Corrosion Journal*, **27**, 113(1992).
7. M. Keddam, O. R. Mattos, and H. J. Takenouti, *J. Electrochem Soc.*, **128**, 257(1981).
8. L. Dhouibi-Hachani and E. Triki, *Cement and Concrete Research*, **26**, 253(1996).
9. J. Ross Macdonald, "Impedance spectroscopy", John Wiley & Sons. Inc., New York, 12(1987).
10. Paul Edwin Langford. The british library, Thesis No. D184903, 4, (1986).