

3전극방식을 활용한 철근 콘크리트의 교류임피던스 측정 시 전기화학 셀저항의 영향

무함마드 알 마스루르 칸¹, 김제경², 이정재³, 기성훈^{4*}

Effect of Total Resistance of Electrochemical Cell on Electrochemical Impedance of Reinforced Concrete Using a Three-Electrode System

Md. Al-Masrur Khan¹, Je-Kyoung Kim², Jurng-Jae Yee³, Seong-Hoon Kee^{4*}

Abstract: This study aims to investigate the effect of total electrochemical cell resistance (TECR) on electrochemical impedance (EI) measurements of reinforced concrete (RC) by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) using a three-electrode system. A series of experimental study is performed to measure electrochemical behavior of a steel bar embedded in a concrete cube specimen, with a side length of 200 mm, in various experimental conditions. Main variables include concrete dry conditions, coupling resistance between sensing electrodes and concrete surface, and area of the counter electrode. It is demonstrated that EI values remains stable when the compliant voltage of a measuring device is sufficiently great compared to the potential drop caused by TECR of concrete specimens. It is confirmed that the effect of the coupling resistance of TECR is far more influential than other two factors (concrete dry conditions and area of the counter electrode). The results in this study can be used as a fundamental basis for development of a surface-mount sensor for corrosion monitoring of reinforced concrete structures exposed to wet-and-dry cycles under marine environment.

Keywords: Three electrode system, EIS, Cell resistance, Chloride-induced deterioration, Corrosion of steel, Concrete

1. 서론

철근 콘크리트 구조물은 다양한 내구성능저하 메커니즘에 취약한 것으로 알려져 있다(Mehta et al., 2013, Neville et al., 2011). 특히 해양 환경에 노출된 철근 콘크리트 구조물에서는 염해에 따른 콘크리트 속 철근의 부식이 콘크리트 내구성 저하의 주요원인으로 작용할 수 있으며, 적절히 관리되지 않을 경우 구조적 성능에도 영향을 줄 수 있는 것으로 알려져 있다. 철근 콘크리트 구조물에서 유지관리 비용은 콘크리트의 내구성 성능이 저하됨에 따라 기하급수적으로 증가하는 것으로 알려져 있다. 구조물 유지관리에 관한 5배수의 법칙(Law of fives)(Pacheco-Torgal, 2018)에 따르면, 설계 및 시공단계에서 성능발현에 필요한 비용 1을 기준으로, 부식개시 이후 동일한 수준을 유지하기 위하여 필요한 비용은 설계단계 및 시공단계의 5배로 증가하고, 콘크리트손상(미세균열, 층분리 및 표

면균열)이 시작되면 25배, 단면결손 및 강성저하와 같은 심각한 손상을 동반할 경우 125배로 기하급수적으로 증가할 수 있다. 따라서 철근 부식개시의 조기 탐지 및 염해에 따른 콘크리트 내구성 모니터링 기술은 해양환경에 노출된 철근 콘크리트 구조물의 효과적인 유지관리방법을 구축하는데 핵심기술이 될 수 있다.

지금까지 콘크리트 속 철근의 부식 상태를 모니터링하기 위한 다양한 측정방법이 활용되고 있다(Verma et al., 2013; Rodrigues et al., 2021). 대표적인 방법으로 자연전위측정(half-cell potential), 전기비저항측정(electrical resistivity), 분극저항측정(polarization resistance) 등 다양한 전기화학적 방법은 부식개시 이전의 잠재기 상태 및 부식개시 이후 초기 상태의 부식을 효과적으로 평가할 수 있는 방법으로 알려져 있다. 그 중에서 분극저항측정법은 실험실 및 현장에서 콘크리트 속 철근의 부식속도(부식전류밀도, i_{corr})를 평가하는데 효과적인 방법으로 널리 활용되고 있다(Andrade et al., 2004). 부식속도, i_{corr} 는 철근 콘크리트의 분극저항(R_p)을 측정하여, 다음의 Stern-Geary 식으로 계산할 수 있다(Stern and Geary, 1957).

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (1)$$

¹정회원, 동아대학교 ICT 융합 해양스마트시티 공학과, 석사과정학생

²정회원, 동아대학교 해양도시건설방재연구소, 연구교수

³정회원, 동아대학교 ICT 융합 해양스마트시티 공학과, 교수

⁴중신회원, 동아대학교 ICT 융합 해양스마트시티 공학과, 부교수

*Corresponding author: shkee@dau.ac.kr

Department of ICT Integrated Ocean Smart Cities Engineering, Busan, Dong-A University, 49315, Korea

•본 논문에 대한 토의를 2023년 1월 31일까지 학회로 보내주시면 2023년 2월 호에 토론결과를 게재하겠습니다.

여기에서 i_{corr} =부식전류밀도($\mu\text{A}/\text{cm}^2$), R_p =분극저항($\text{k}\Omega\text{cm}^2$), B =Stern-Geary상수로서 부식철근(active corrosion)의 경우 25mV, 부동태철근(passivity)의 경우 50mV의 값이 일반적으로 적용된다. 시작시간 t_i 에서 종료시간 t_e 까지 일정 기간 동안 발생된 금속의 부식량은 식 (2)와 같이 이 기간 동안 측정된 부식전류밀도를 시간에 대하여 적분하여 계산할 수 있다.

$$m_{loss} = \frac{M \int_{t_i}^{t_e} i_{corr} dt}{nF} \quad (2)$$

여기서 m_{loss} =부식양(g/cm^2), M =철(Fe)의 원자량(55.847g/mol), n = 철의 이온가(=2), F = 페러데이 상수(96 485.3396, 485.33 C/mol)를 의미한다. 직류신호를 사용한 선형분극저항(linear polarization resistance, LPR)법은 R_p 를 신속하게 측정할 수 있어 연구실 및 현장에서 널리 활용되고 있다. 국내에서 시화호 수문(Jang et al., 2009), 서해대교(Kim et al., 2008) 등에 부식 속도 측정용 센서가 매입되어 철근의 부식상태평가 모니터링에 활용되고 있다. 하지만 콘크리트는 매우 큰 용액저항(R_s)를 갖고 있으며, 특히 이 값은 콘크리트의 건조상태에 따라 크게 변동될 수 있다. R_s 의 변화는 부식평가 시 전압강하(IR drop)의 변동성을 증가시켜 철근 부식속도 평가에 불확실성을 높일 수 있으며, 이는 정확한 부식속도 평가를 방해하는 요인이 된다(So, 2006). 따라서 LPR법은 특히 습윤-건조가 반복되는

환경에 노출된 실제 철근 콘크리트 구조물에 적용 시 그 결과의 해석에 특별한 주의가 요구된다.

전기화학적 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)은 교류전류를 철근 콘크리트 요소에 인가하여 주파수 변화에 따른 임피던스 특성을 관찰함으로써 철근의 부식특성을 평가하는 방법이다(Montemor et al., 2003). EIS는 콘크리트 속 철근의 부식과정에 관여하는 전하이동 및 확산을 주파수에 따라 분리하고 각 요소의 속도를 정량적으로 평가할 수 있고, 철근 콘크리트의 부식 메커니즘에 관여하는 미시요소의 개별상태를 파악하는데 효과적인 방법이다(Kho et al., 1999; Nishikata et al., 2014). 지금까지 다양한 연구자들의 연구결과에 따르면, EIS는 콘크리트와 같은 저항이 높은 재료에도 적용할 수 있으며, 콘크리트 속 철근 부식의 개시시점 감지 및 부식속도의 정량적 평가, 부식에 따른 철근-콘크리트 계면의 상태변화를 효과적으로 파악할 수 있는 방법으로 알려져 있다.

EIS 측정에는 포텐쇼스탯(potentiostat)을 활용한 3전극방식의 센서를 활용할 수 있다(Fig. 1(a)). 3전극방식의 센서는 Fig. 1(b)와 같이 작업전극(working electrode, WE), 기준전극(reference electrode, RE), 상대전극(counter electrode, CE)으로 구성된다. 포텐쇼스탯은 WE과 RE에 전압 V_{in} 을 인가하고, WE과 CE사이의 전류를 측정한다. 한편 WE와 RE사이의 일정한 전위값 V_{in} 을 인가하기 위하여 WE과 CE사이의 충분한 전압이 인가되어야 한다. 만약 측정 시 요구되는 전압값이 포텐쇼스탯의 한계전압(compliance voltage)을 초과할 경우 과전압(overvoltage)이 걸려 안정적인 신호측정을 어렵게 한다. Fig. 1(b)는 전기화학 셀에서 CE에서 WE로 전류의 흐름을 보여준다. CE와 WE에서 요구되는 전압($V_{required}$)은 다음과 같이 전기화학 셀의 셀저항과 인가전류의 곱으로 표현될 수 있다(Martin et al., 2009).

$$V_{required} = i_{driven} R \quad (3)$$

여기서 i_{driven} 은 RE에서 WE사이에 인가된 전압 V_i 에 따라 발생한 전류, R_{total} 은 전기화학 셀의 셀저항을 의미하며, 다음 식으로 표현될 수 있다.

$$R \quad (4)$$

여기서 R_{WE} 와 R_{CE} 는 각각 RE와 WE, RE와 CE사이의 저항을 의미한다. 콘크리트 속 철근의 부식속도 측정에서 전기화학 셀은 철근과 콘크리트 계면에서 전기화학적 임피던스, 콘크리트의 임피던스, 콘크리트와 전극의 접촉저항 등 다양한 전기저항 요소로 구성된다. 즉 3전극방식의 센서를 활용하여 콘

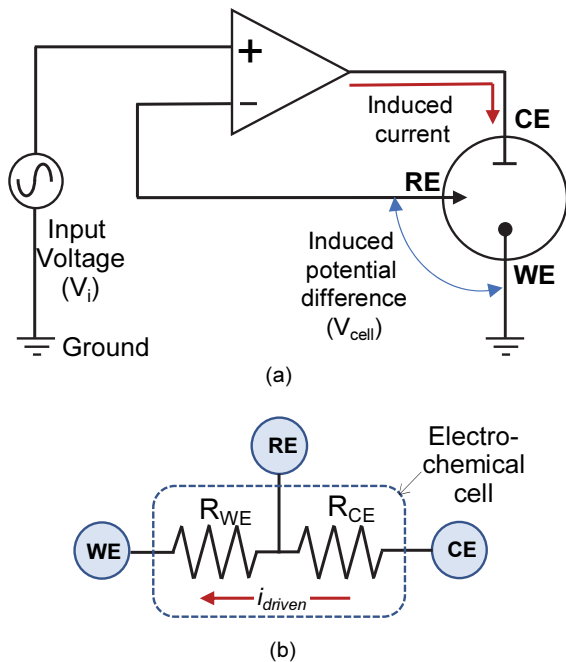


Fig. 1 Illustration of working principle of potentiostat using the three electrode system: (a) a basic block diagram of potentiostat and (b) illustration of cell resistance in an electrochemical cell

콘크리트 속 철근의 분극저항을 안정적으로 측정하기 위해서는 셀을 구성하는 각 요소의 저항특성과 인가전압의 관계를 이해하는 것이 중요하다.

본 연구의 목적은 3전극방식으로 철근 콘크리트의 EIS 측정 시 안정적인 신호 측정을 위한 실험조건을 확인하는 것이다. 주요 실험변수는 콘크리트의 건조상태, 상대전극(CE)의 면적, 콘크리트와 전극(CE 및 RE)의 전기적 커플링 상태이다. 본 연구에서는 세 가지 실험변수의 변화에 따라 EIS 측정 시 인가전압의 변화를 측정하고, EIS 측정 값의 안정성을 평가하였다. 본 연구의 결과는 해양환경에 노출된 철근 콘크리트 구조물에서 EIS 측정 시 안정적인 신호 수집을 위한 실험조건 구성에 필요한 기본데이터를 제공하는데 의미가 있다.

2. 연구방법

2.1 실험체 준비

본 연구에서는 한 변의 길이가 200mm인 정육면체 콘크리트 중심에 D22 철근을 부분 매입한 실험체 한 개를 활용하였다 (Fig. 2). 실험체 제작에는 설계기준강도가 40MPa인 레디믹스트 콘크리트를 사용하였다. 콘크리트 배합은 Table 1에 정리하였다. 철근의 길이는 235mm이며, 이중 콘크리트에 직접 매입된 길이는 70mm로 계획하였다. 철근의 중간부 100mm는 에폭시 코팅 후, 테프론 테이프로 2중 코팅하였고, 이후 길이

Table 1 Summary of concrete mixing proportion

W/C	Unit mass (kg/m ³)				A*[%]
	W	C	S	G	
0.35	166	480	720	993	4.32

Note W-water, C-Type 1 Portland cement, S-sand, G-Gravel, A-chemical admixture, * by cement weight.

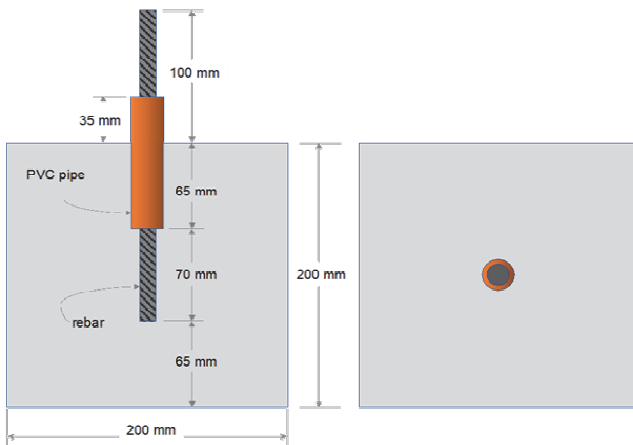


Fig. 2 Illustration of a concrete specimen

100mm의 PVC관을 끼워 3중 방수층을 구성하였다. 거푸집은 두께 20mm의 거푸집 제작용 목재 패널을 이용하였으며, 콘크리트 타설을 위하여 한 면이 개방된 상자 형태로 제작하였다. 거푸집 상자의 한 쪽 면의 중심에 철근이 삽입된 PVC 관의 외경과 동일한 원을 천공하였고, PVC관은 거푸집 상자의 바깥 쪽으로 35mm 만큼 돌출시킨 상태에서 거푸집 상자에 고정되었다. 콘크리트는 철근이 지면과 평행인 상태로 타설하였으며, 타설 후 24시간 후 탈형하였다. 이후 콘크리트 실험체를 실험실의 항온항습실(온도 20°C±2°C, 습도 60%±5°C)로 이동하여 실험개시 전까지 기건양생을 수행하였다.

2.2 3전극식을 활용한 교류 임피던스 측정

2.2.1 EIS 측정방법 및 장치구성

본 연구에서는 3전극방식을 활용한 교류 임피던스를 활용하여 철근과 콘크리트 계면의 특성을 측정하였다(Fig. 3). 전기화학 측정장비는 원아텍 ZIVE MP2를 사용하였으며, 철근을 작업전극(WE), 스테인리스 스틸 메쉬를 상대전극(CE), 염화은 전극(Ag/AgCl)을 기준전극(RE)으로 활용하였다. 임피던스 측정에 사용된 교류의 진폭은 ±10mV이고, 100MHz에서 1mHz까지 주파수 변화에 따른 임피던스 변화를 연속적으로 측정하였다. 본 연구에서는 실험조건에 따라 2가지 EIS 장치 구성을 활용하였다(Fig. 3 (a) and (b)). 먼저 Type 1은 콘크리트 시편과 RE, CE를 모두 0.5M NaCl 용액에 침지 상태에서 EIS 측정하는 것으로, 콘크리트 시편의 함수율이 100%이고, RE와 CE의 전기적 커플링이 완벽한 조건에서 측정결과를 얻기 위해 수행하였다(Fig. 3(a)). 이와 대조적으로, Type 2 시험은 다양한 RE와 CE는 모두 콘크리트 표면에 부착한 상태에서 EIS를 측정하였다(Fig. 3(b)).

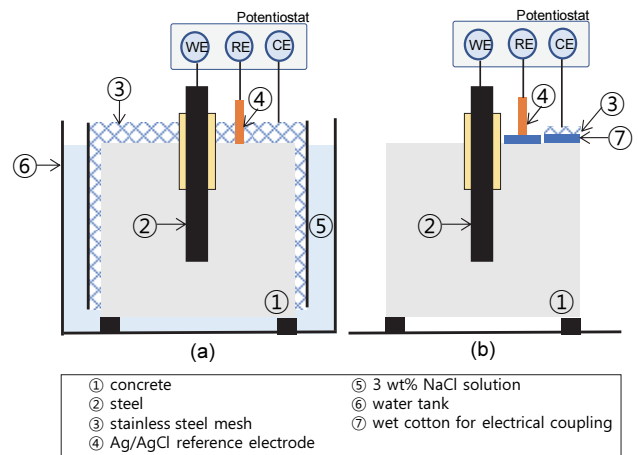


Fig. 3 Test setups for EIS measurements of the reinforced concrete specimen in different testing conditions: (a) Type 1 and (b) Type 2

2.2.2 측정조건

본 연구에서는 콘크리트의 건조상태, 콘크리트와 전극(CE 및 RE)의 전기적 커플링 상태 및 상대전극의 면적을 주요 변수로 고려하여 교류 임피던스 신호를 측정하였다. Table 2에는 주요 실험변수의 수준에 따른 시험계획을 보여주고 있다. 본 연구에서는 실험변수만의 영향을 관찰하기 위하여 2.1절에서 기술된 한 개의 실험체를 활용하여 실험변수가 임피던스 변화에 미치는 영향을 관찰하였다. 실험은 Table 1에서 기술된 Test No. 순서에 따라 순차적으로 수행하였다.

먼저 콘크리트 흡윤 및 건조 반복 환경에 노출된 콘크리트의 건조상태를 모사하기 위하여 크게 4가지 건조상태(기건상태, 표면습윤상태, 습윤상태, 표면건조상태)를 갖는 실험체를 준비하였다(Fig. 4). 기건상태의 콘크리트(Test No. 1~6)는 콘크리트 타설 후 약 3년간 실험실의 항온항습실(온도 $20^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$, 습도 $60\%\pm 5\%$)에서 기건상태를 유지한 콘크리트이다. 표면습윤상태의 콘크리트(Test No. 7~11)는 실험체의 침지높이, h_{water} ,를 각각 0mm에서 200mm까지 변화한 상태에서 한 시간 동안 침지시킨 실험체를 나타낸다. 습윤상태 실험체(Test No.

12~18)는 실험체 전체를 수조에 침지시킨 실험체이다. 이때 침지시간, t_{water} ,는 15시간에서 290시간까지 변화시켜 철근-콘크리트 계면까지 충분히 습윤상태가 모사되도록 하였다. 표면건

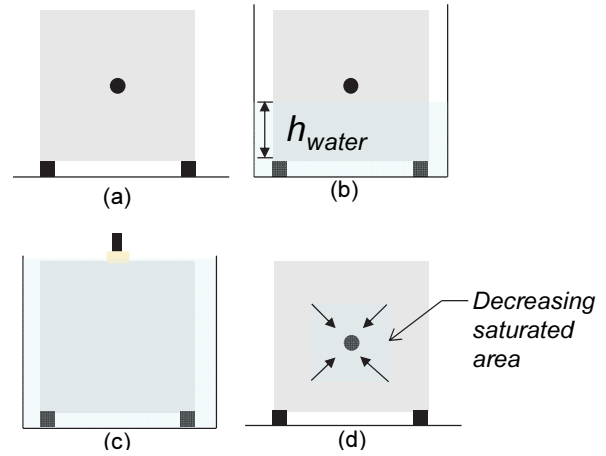


Fig. 4 Various dry conditions of the reinforced concrete specimens in this study: (a) uniformly air-dry condition, (b) partially wet condition, (c) uniformly wet condition, and (d) surface air-dry condition

Table 2 Summary of the experimental program in this study

Test No.	Experimental variable				EIS test setup	ER measurements	
	Concrete dry conditions	Electrical coupling conditions		Area of CE			
		CE	RE				
1	Uniformly air dry condition	Dry	Dry	$1.6A_w$	Type 2	X	
2		Dry	Wet				
3		Wet	Wet				
4		Dry	Dry				
5		Dry	Wet				
6		Wet	Wet				
7	Partially wetting conditions with different height of water, h_{water}	Wet	Wet	$1.6A_w$	Type 2	X	
8							0 mm
9							10 mm
10							50 mm
11							80 mm
12	Wet conditions with various immersing time, t_{water}	Wet	Wet	$1.6A_w$	Type 1	O	
13							15 hr
14							30 hr
15							50 hr
16							70 hr
17							120 hr
18							170 hr
19	Surface air-dry conditions with various exposure time to air, t_{air}	Wet	Wet	$1.6A_w$	Type 2	O	
20							0 hr
21							24 hr
22							48 hr

조상태의 실험체(Test No.19~22)는 수조에서 꺼낸 실험체에서 표면의 물기를 닦은 수건으로 제거한 후 공기 중에서 건조시킨 실험체이다. 이 때 공기 중으로 노출된 시간, t_{air} ,은 0시간에서 100시간까지 변화시켜 다양한 상태의 표면건조상태를 갖는 실험체를 준비하였다. 본 연구에서는 콘크리트 표면의 건조상태 변화를 측정하기 위하여 4점 Wenner probe를 활용하여 Test No. 12~22실험체의 전기비저항을 측정하였다.

전기적 커플링조건 및 CE의 면적에 따른 영향은 기건상태의 콘크리트(Test No.1~6)에서 측정하였다. 이때 CE와 RE의 전기적 커플링 조건은 각각 건조-건조(Test No. 1 및 Test No. 4), 건조-습윤(Test No.2 및 Test No. 5), 습윤-습윤(Test No. 3 및 Test No.6) 3가지 조건을 고려하였다. 동일한 조건에서 CE의 면적의 영향을 확인하기 위하여 철근의 노출면적과 비교하여 충분히 넓은 면적, A_w , 을 갖는 CE($\sim 1.6 A_w$)(Test No. 1, 2, 3)와 극단적으로 작은 면적의 CE($\sim 1 \times 10^{-6} A_w$)(Test No. 4,5,6)의 영향을 관찰하였다.

2.3. 교류 임피던스 분석

콘크리트에 매입된 철근의 전기화학적 임피던스 분광특성은 저항과 전기저항용량으로 구성된 등가전기회로로 모델링된다 (Macdonald, 2006; Riberio et al., 2016)(Fig. 5). Fig. 5에서 R_s 는 콘크리트 내부의 공극을 채우고 있는 전해질 용액을 따라 발생하는 이온성 전도에 저항성(용액저항)을 나타내고, CPE(constant phase element)는 콘크리트와 철근의 계면에서 생긴 이중층에서 전하가 축전됨에 따라 전하의 흐름에 저항하는 용량성 저항을 나타내며, R_c 는 철근에서 전기화학적 부식에 관여하는 전하의 이동에 대한 저항으로 전하이동저항을 나타낸다. EIS 등가회로의 전체 임피던스는 식(5), (6)와 같이 표현된다.

$$Z = R_s + \frac{R_c}{1 + R_c / R_{CPE}} \quad (5)$$

$$R_{CPE} = \frac{1}{C_{dl} (j\omega)^\alpha} \quad (6)$$

여기서 C_{dl} 은 CPE의 전기이중층의 용량특성을 상수, j 는 허수 단위($\sqrt{-1}$), ω 는 각주파수($=2\pi f$), f 는 주파수, α 값의 물리적 의미는 명확하지 않지만 이중층의 특성에 따른 전류불균일을 표현하기 위하여 도입된 상수이다.

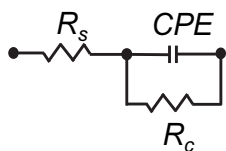


Fig. 5 Equivalent circuit model for EIS analysis

식(6)을 (5)에 대입하여 얻은 전체임피던스는, 고주파수($\omega \rightarrow \infty$)영역에서 용량성임피던스는 $1/\omega C_{dl} \rightarrow 0$ 로 되기 때문에, 용액저항 R_s , 수렴한다. 저주파수($\omega \rightarrow 0$)영역에서는 용량성임피던스가 무한대로 변하기 때문에 Z 는 $R_c + R_s$ 가 수렴한다. 즉 고주파수 임피던스와 저주파수 임피던스의 차이로부터 분극저항 R_p ($\sim R_c$)을 구할 수 있다. 이러한 특성은 EIS결과와 정밀해석을 수행하기 전의 데이터의 특성을 신속하게 파악하는데 도움이 된다. 한편 본 연구에서는 EIS 측정값의 상용프로그램(ZView[®])을 활용한 데이터의 정밀해석을 수행하여 특성인자(R_s, R_c, C_{dl} 및 α)값을 결정하였으며, 다양한 전기화학적 셀 저항의 변화 조건에서 철근 콘크리트의 전기화학적 임피던스 특성의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 콘크리트 건조상태의 영향

Fig. 6(a)는 콘크리트가 침지상태에서 두 전극이 모두 물속에 침지된 상태(Table 2에서 Test No. 18)에서 측정된 EIS 측

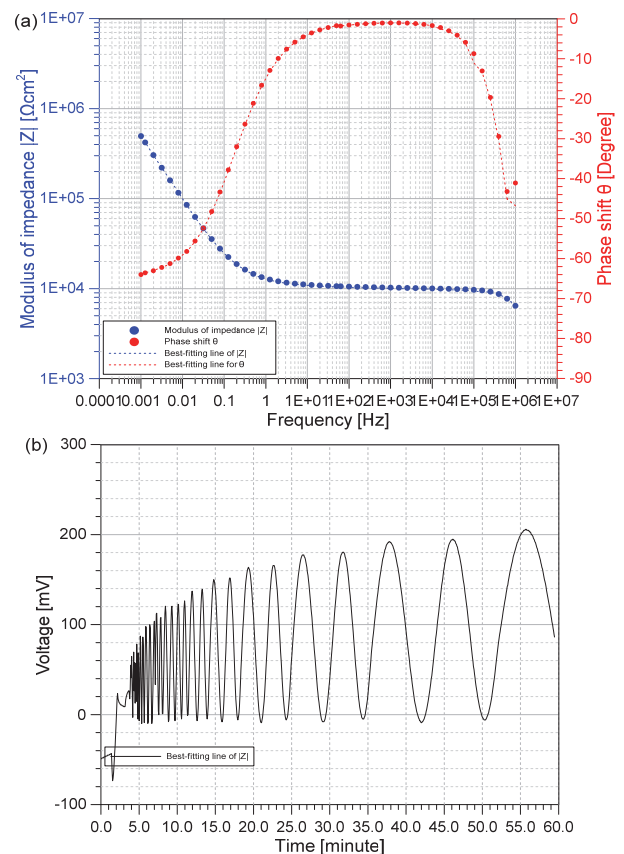


Fig. 6 Reference test results from the concrete specimen immersed in 3% NaCl solution (Test No. 0 in Table 1): (a) Bode plot, and (b) measured voltage between CE and WE in the electrochemical cell in the EIS measurement

정신호의 임피던스의 크기와 위상이송의 결과와 ZView® 소프트웨어를 활용하여 수행한 데이터 분석 결과를 보여준다. 이때 Fig. 5의 전기화학적 등가회로를 사용하였다. 실험결과는 모두 목표 인가전압(WE와 RE에서 발생하는 전압차이)을 $\pm 10\text{mV}$ 로 설정한 상태에서 얻은 값이다. 상대전극의 크기는 철근의 직접노출 면적과 비교하여 약 1.6배로 충분히 크게 설정하여 과전압 발생에 대한 상대전극의 면적에 따른 영향을 배제하고자 하였다. 전기적 커플링은 기준전극과 상대전극사이의 습윤상태의 탈지면을 삽입하고, 상대전극의 크기는 철근의 면적과 비교하여 충분히 넓도록 하여 전극의 접촉저항 및 상대전극의 크기에 따른 저항을 최소화되도록 하였다. Test No. 18은 EIS 측정의 이상적인 실험조건에서 실험을 의미하며 본 연구에서는 Fig. 6(a)에서 EIS값을 기타 실험조건과 비교하기 위한 기준값으로 활용하였다.

Table 3 Summary of critical parameters of equivalent electrical circuit from EIS analysis

Test No.	R_c [$\text{k}\Omega\text{cm}^2$]	CPE_{dl}		R_s [$\text{k}\Omega\text{cm}^2$]	ρ [$\text{k}\Omega\text{cm}$]
		C_{dl} [$\mu\text{F}/\text{cm}^2$]	α_1		
1	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-
3	10^{17}	51.6	0.709	53.5	-
4	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-
6	10^{17}	49.5	0.698	38.5	-
7	10^{17}	51.6	0.709	53.5	-
8	10^{17}	50.8	0.708	47.6	14.9
9	10^{17}	49.8	0.701	40.2	10.4
10	10^{17}	48.6	0.706	38.2	7.8
11	10^{17}	43.5	0.676	25.2	4.8
12	10^{17}	41.6	0.665	22.5	4.2
13	8.6×10^{15}	47.0	0.658	17.5	4.1
14	10^{17}	42.8	0.654	19.9	3.9
15	10^{17}	42.3	0.651	19.4	4
16	10^{17}	43.2	0.651	17.4	3.5
17	10^{17}	49.5	0.652	13.4	3.7
18	10^{17}	61.1	0.667	9.1	-
19	8.1×10^{15}	64.3	0.673	9.9	-
20	10^{17}	68.7	0.676	8.2	-
21	10^{17}	74.0	0.682	7.9	-
22	10^{17}	93.4	0.700	6.8	-

이상적인 조건에서 측정된 용액저항(R_c)은 약 $10\text{k}\Omega\text{cm}^2$ 정도를 나타내었으며, 이것은 고주파영역($10^3 \sim 10^1\text{Hz}$)에서 관측되는 값으로 이때 위상이송은 거의 0에 가까운 값을 나타내고 있다(Fig. 6(a)). 또한 주파수 100Hz를 지나서 1mHz까지 영역에서 위상이송의 절대값은 서서히 증가하지만, 최대위상이송의 절대값을 나타내는 피크는 관찰되지 않았다. 또한 위상이송이 증가하는 구간인 10^0Hz 이하의 영역에서 -45° 이하의 값이 측정되는 것은 철근표면에 다공질 녹생성물이 형성되지 않아 균일한 전류분포가 유지되고 있음을 보여준다(Yadav et al., 2004). EIS해석을 통하여 결정된 전기 이중층용량(C_{dl})은 약 $75\mu\text{Fcm}^2$ 인 것으로 계산되었다. 부동태피막의 전기이중층 용량이 수십 μFcm^2 인 것을 감안하면(Kim et al., 2018), 실험에 사용된 실험체의 철근은 부동태 피막으로 보호되고 있는 상태임을 알 수 있다. 따라서 보드선도에서 전하이동저항(R_c)을 나타내는 수렴구간을 파악하기 위해서는 최소 주파수인 1mHz보다 더욱 낮은 주파수 영역에서 측정이 필요한 것으로 보인다. Fig. 6(b)는 교류 임피던스가 측정되는 도중에 철근(WE)과 기준전극(RE)사이에서 $\pm 10\text{mV}$ 인가된 것에 대해 상대전극(CE)와 철근(WE)사이에서 걸리는 전압의 변화를 보여준다. 전압의 최대값은 약 200mV를 나타내고 있으며, 이 값은 본 연구에서 활용된 포텐쇼스탯의 한계값이 10V의 약

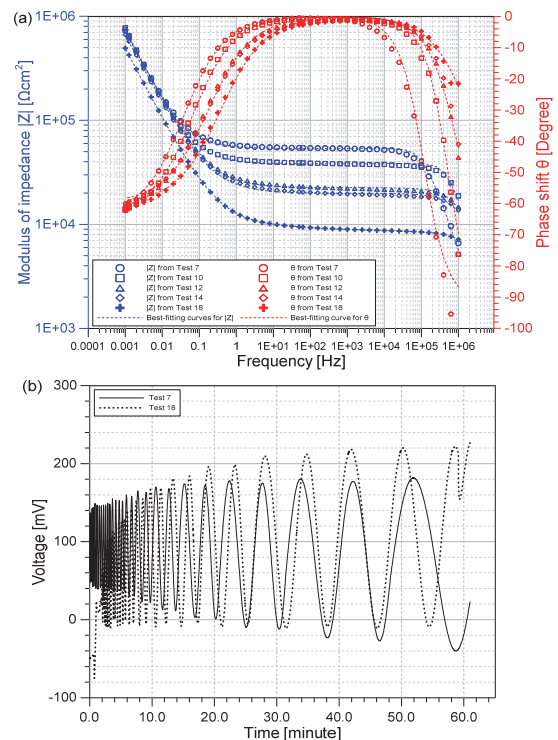


Fig. 7 Test results from the concrete specimen in the various saturation conditions: (a) Bode plots, and (b) measured voltage between CE and WE in the electrochemical cell in the EIS measurement

1% 미만의 값을 나타내어 측정한계에 대하여 충분한 여유가 있음을 보여준다.

Fig. 7(a)와 (b)는 실험체가 완전 건조된 상태(Test No.7), 80mm 침지된 상태(Test No. 10)와 같이 실험체 표면이 부분적으로 침지된 상태와 더불어, 15시간(Test No.12), 50시간(Test No.14), 290시간(Test No. 18)동안 완전히 침지된 상태에서 교류 임피던스와 WE와 CE사이의 전압을 측정된 결과이다. Table 3에서 나타난 바와 같이, 실험체가 완전 건조된 상태의 용액저항(R_s)은 $53.5k\Omega cm^2$ 를 보였다. 그리고 실험체와 WE 및 RE 전극이 실험체와 접촉하는 면을 제외하고, 실험체의 80mm만 침지되어 있을 경우인 Test No.10의 경우에 R_s 은 $38.2k\Omega cm^2$ 정도로 약 70% 수준으로 감소하였다. 이후 실험체가 완전히 침지되어 실험체 내부의 흡수량이 증가할수록, 주파수(f)= $10^4 \sim 10$ Hz 에서 용액저항을 나타내는 임피던스 값이 현저히 감소하는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 7(a)). 실험체의 내부가 완전히 건조되어 있을 경우와 포화되어 있는 경우의 R_s 값을 비교해보면, 각각 $53.5k\Omega cm^2$, $9.1k\Omega cm^2$ 정도로서 약 6배 정도의 차이를 나타내었다. Fig. 7(b)와 같이 대극면적이 동일하고, 부식환경이 극단적으로 바뀔 경우(건조→침지)라 할지라도, RE 및 CE와 접촉하는 실험체의 표면이 0.5M NaCl과 같은 전해질에 의해 습윤상태를 유지하여, 두 전극이 접촉하는 콘크리트 표면의 접촉저항이 무시할 정도가 되면, 실험체 내부의 함수율(흡수량)과 WE/CE 간의 인가전압에는 큰 변화가 없는 것을 알 수 있다.

Fig. 8에는 다양한 상태의 콘크리트 건조상태에 따라 측정된 R_s 의 변화를 보여준다. 여기서 R_s 값은 Fig. 5의 전기화학적 등가회로를 이용하여 구하였으며, 그 값은 Table 3에 정리되어 있다. 기준값으로 사용된 Test No. 18의 R_s 과 비교하여 실험체가 완전건조에 가까운 상태(Test No.7)의 경우 R_s 값이 6

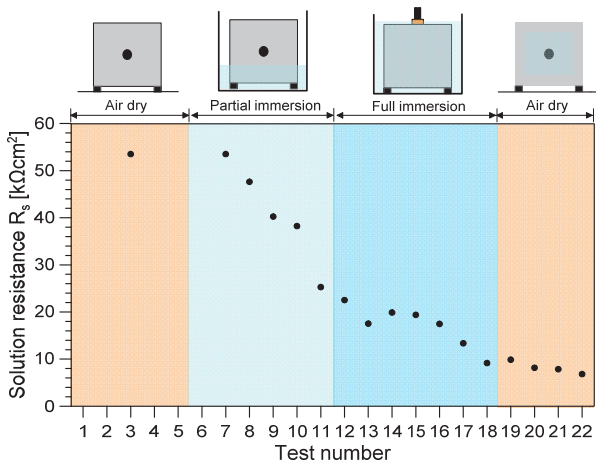


Fig. 8 Variation of solution resistance R_s of the concrete specimen in the various dry conditions

배 정도 증가하게 된다($9.1k\Omega cm^2 \rightarrow 53.5k\Omega cm^2$). 이 값은 실험체가 철근을 제외한 콘크리트의 일부만 부식용액 속에 침지되는 경우(Test No. 8~11) 경우에도 매우 급격하게 감소할 수 있음을 확인할 수 있다($53.5k\Omega cm^2 \rightarrow 25.2k\Omega cm^2$). 또한 실험체가 부식용액에 완전침지되는 경우(Test No. 12~18)에는 앞 단계에 비해 용액저항의 감소율은 다소 감소하게 된다($22.5k\Omega cm^2 \rightarrow 9.1k\Omega cm^2$). 하지만 이와 대조적으로 습윤상태의 실험체를 공기 중에 노출하여 표면건조가 진행되는 과정에서 용액저항의 변화율은 크지 않은 것으로 보인다($9.9k\Omega cm^2 \rightarrow 6.8k\Omega cm^2$). 이와 같은 결과에서, 실험체가 침지-건조가 반복되는 부식환경 속에서 습윤상태의 콘크리트의 표면건조 속도는 건조상태의 콘크리트의 흡수속도와 비교하여 현저히 느리다는 것을 보여준다. 이것은 침지 및 건조가 반복되는 해양환경에 노출된 콘크리트의 비말대 영역에서 습윤상태를 나타내며, 이는 EIS 측정에 호의적인 실험조건을 제공할 것으로 보인다. Fig. 9는 Test No. 7~17까지 실험체의 함수율(ϕ)과 용액저항, 전기비저항(ER) 값을 비교한 결과이다. 본 연구에서 함수율은 식 (7)을 활용하여 구하였다.

$$\phi_i = \frac{m_i - m_o}{m_o} \times 100 [\%] \quad (7)$$

여기서 m_i 는 Test No. i에서 측정된 건조상태에 변화에 따라 측정된 콘크리트 실험체의 질량이며, m_o 는 기건상태에서 충분히 건조된 상태에서 측정된 실험체의 질량을 의미한다. 여기서 부분 침지조건에서는 대체로 두 값의 차이가 있으나, 실험체의 침지시간이 증가하여 함수율이 증가할수록 비슷한 결과를 보여 주었다.

3.2. 콘크리트와 전극의 전기적 커플링 상태의 영향

Fig. 10는 Table 1에 나타나 있는 Test No. 1~3의 실험결과

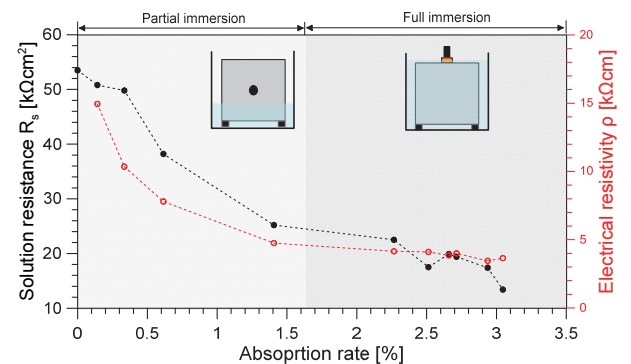


Fig. 9 Variation of solution resistance R_s measured by EIS based on 3-electrode system and electrical resistivity of concrete measured by the 4-point Wenner probe with various absorption ratio of concrete

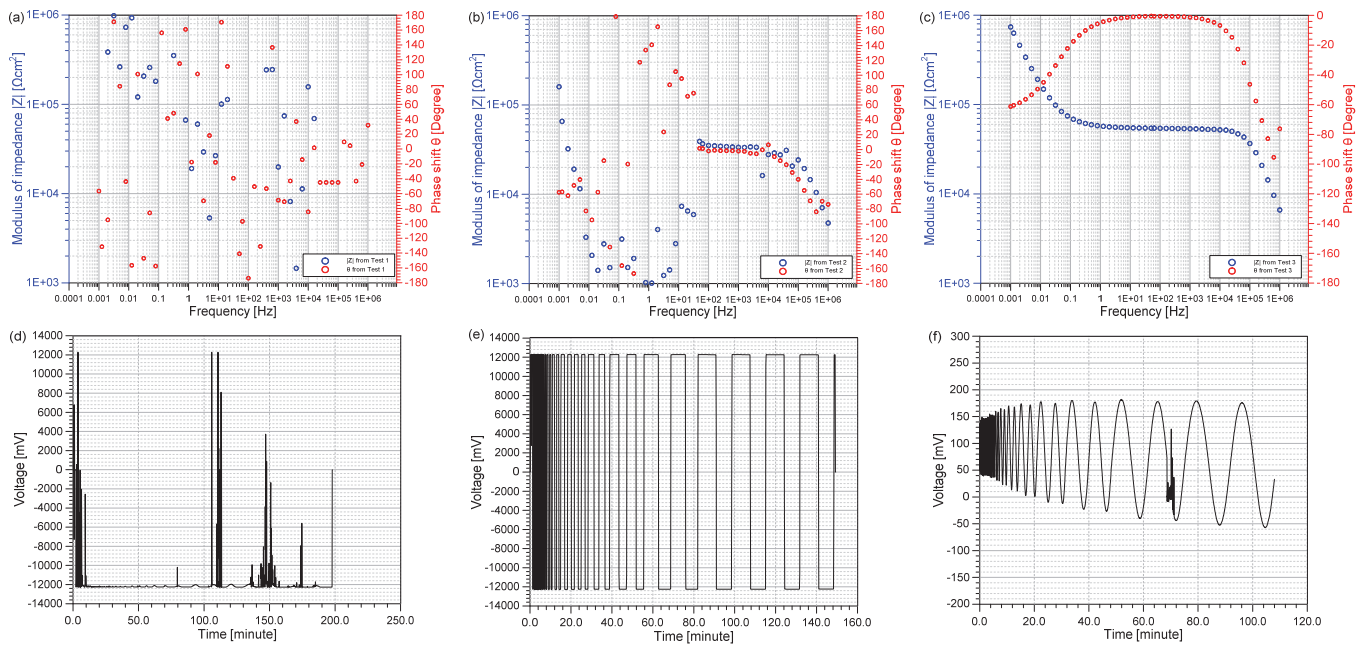


Fig. 10 Test results from the concrete specimen in the air-dry conditions with different sensor coupling conditions: (a),(b),(c) bode plots and (d),(e),(f) variation of voltages between CE and WE at EIS measurements. Results from the three different coupling conditions of CE and RE (dry-dry, dry-wet, and wet-wet) were presented in the left, middle and right columns, respectively

를 나타내었다. Fig. 10(a), (b), (c)는 각각 건조한 상태의 콘크리트에서 RE와 CE의 전기적 커플링 조건을 건조-건조, 건조-습윤, 습윤-습윤으로 변화하여 측정된 EIS 측정 신호의 임피던스의 크기와 위상차를 보여준다. Fig.10(d), (e), (f)는 커플링 조건의 변화에 따라 CE와 WE사이에 인가된 전압의 변화를 보여준다. 본 연구에서 커플링 조건은 RE과 CE의 삽입된 탈지면을 건조상태의 조절을 통하여 통제하였다. 이때 상대전극의 크기는 철근의 직접노출 면적과 비교하여 약 1.6배로 충분히 크게 설정하여 과전압 발생에서 상대전극의 면적에 따른 영향을 배제하고자 하였다. 실험결과는 모두 목표 인가 전압을 $\pm 10\text{mV}$ 로 설정하였다.

Fig. 10의 실험결과를 통하여 건조상태의 콘크리트에서 EIS 측정 시 콘크리트 표면과 전극의 전기적 커플링 상태는 EIS 측정결과에 안정성에 큰 영향을 주는 요소임을 확인할 수 있다. 콘크리트 표면과 기준전극 및 상대전극사이에 삽입된 탈지면을 완전히 건조된 상태로 측정된 결과는 보드선도와 위상차의 결과에는 결과의 변동성이 높고 신호의 산란성이 높을 것으로 보인다. 탈지면이 건조한 상태에서는 접촉저항이 매우 높은 값을 갖는 것으로 보인다. 이때 측정된 과전압은 불규칙적인 경향을 보인다. 상대전극과 작업전극에서 측정된 전압은 최대값 12V로 측정되었다. 비록 교류 임피던스 측정에 의해 기준전극과 작업전극(철근) 사이의 인가전압이 10mV정도의 미소 전압이라 하더라도, 약 1,000배정도의 매우 큰 전압이 상대전극과 작업전극 사이에 인가되는 것을 알

수 있었다. 또한, 상대전극은 건조한 상태로 유지하고, 기준전극과 콘크리트 사이에 습윤상태의 탈지면을 삽입하였을 때 상대전극과 작업전극사이에 전압은 여전히 장치의 한계를 초과하는 것으로 보인다. Fig. 10(c)와 (f)는 콘크리트의 건조상태는 기건상태로 동일하지만, 콘크리트 표면과 기준전극 및 대극사이에 삽입한 탈지면을 0.5M NaCl로 충분히 적시고 난 후, 교류 임피던스와 인가전압을 측정된 결과이다. 대극과 철근사이의 전압측정결과를 보면, Test 1과 2의 결과와는 달리 매우 일정한 경향성과 낮은 전압값을 나타내었다. 이때의 전압은 $\pm 200\text{mV}$ 정도로 측정되었다. 이러한 결과는 전기적 커플링이 좋으면 콘크리트 표면이 건조상태(본 연구에서는 ER 값이 측정이 어려울 정도의 건조상태)에서도 안정적인 EIS 측정이 가능함을 보여준다.

이 실험결과는 3전극식 센서를 콘크리트 표면에 부착하여 콘크리트에 매입된 철근의 안정적인 EIS 측정의 첫 번째 전제 조건은 콘크리트 표면과 전극(CE, RE)의 접촉저항을 최소화 하기 위한 양호한 전기적 커플링 조건을 만족하는 것임을 보여준다.

3.3. 상대전극 면적의 영향

Fig. 11(a)와 (b)는 각각 CE의 면적을 철근의 노출면적 ($A_w=49\text{cm}^2$)과 비교하여 유사한 경우($1.6A_w$)와 극단적으로 작은 경우($1 \times 10^{-6}A_w$)에 대한 실험결과를 보여준다. 두 경우 모두 기건상태의 콘크리트에서 측정되었으며, CE와 RE 전극사이

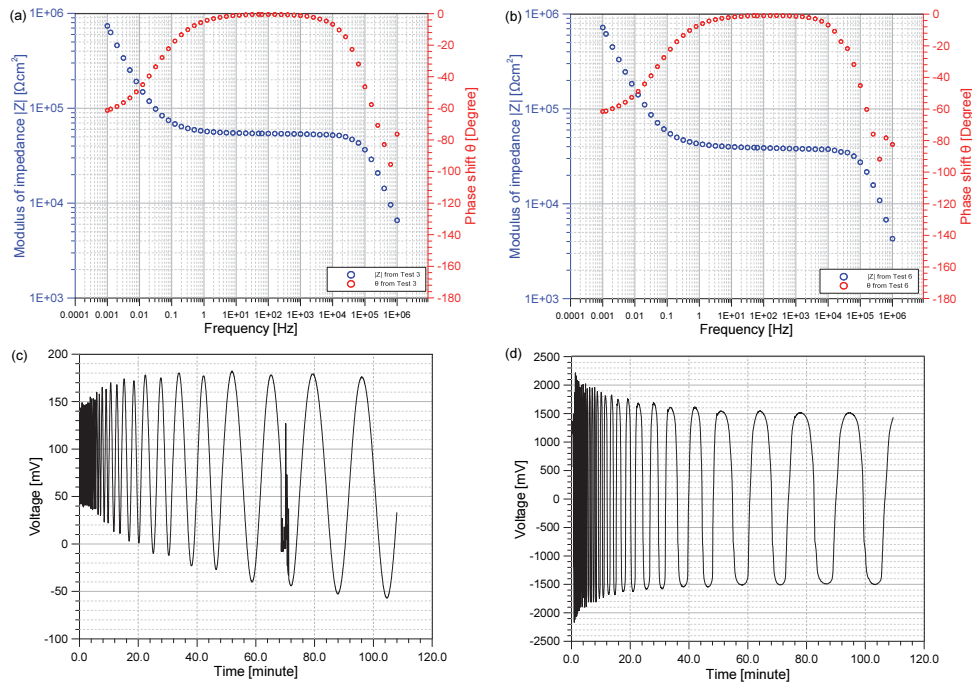


Fig. 11 Test results from the concrete specimen in the air-dry conditions with different area of CE: (a), (b) bode plots and (c), (d) variation of voltages between CE and WE at EIS measurements. Results from the CE areas of 1.6Aw and 10.6Aw are presented in the left, and right columns, respectively

에 0.5M NaCl로 충분히 적신 탈지면을 부착하여 전기적 커플링이 양호한 상태를 조성하였다. 먼저 교류 임피던스 측정결과를 보면 실험체의 표면 및 내부가 매우 건조한 상태라 할지라도, 콘크리트 표면과 CE 및 RE 전극사이의 접촉저항을 양호하게 되면, 교류 임피던스 측정에는 문제가 없음을 확인할 수 있었다. Table 3의 Test No.3과 Test No.6의 EIS 해석결과로부터, R_s , C_{dl} , R_c 값을 비교해보면, 용액저항은 $53.5k\Omega cm^2$, $38.5k\Omega cm^2$, 전기이중층 용량은 $51.6\mu F/cm^2$, $49.5\mu F/cm^2$, 전하이동저항은 $10^{17}k\Omega cm^2$, $10^{17}k\Omega cm^2$ 등 매우 유사한 값을 보임을 확인하였다. 하지만 대극의 면적이 작을 경우, WE와 CE에서 측정된 전압을 보면, 대극의 면적이 WE의 표면적과 비교하여 충분히 큰 경우와 비교하여 10배 이상의 높은 전압인가(약 $\pm 2V$)가 필요함을 확인할 수 있었다. 본 연구에서는 인가된 전압값은 본 연구에서 활용된 포텐쇼스택의 한계전압($\pm 10V$)의 20% 정도로 한계전압과 비교하여 충분히 안정적인 상태이다. 따라서 CE의 축소된 면적이 EIS 측정에 큰 영향을 주지는 않았다. 하지만 본 연구에서 결과는 CE의 면적이 EIS 측정 시 전류선의 균일성에 큰 영향을 줄 수 있는 인자인 것을 보여준다. 즉 CE이 면적이 WE의 표면적과 비교하여 극단적으로 작을 경우 WE와 CE에서 생긴 전류선의 불균일성이 증가하여 셀저항을 크게 증가시킬 수 있음을 보여준다. 따라서 철근 콘크리트의 EIS 측정 시 안정적인 신호를 획득하기 위하여 WE의 표면적과 비교하여 충분히 큰 면적의 CE를 활용하는 것이 바람직하다. 현장의 철근 콘크리트 구조물과 같이

WE의 면적을 한정하기 어려운 경우에는 CE의 면적에 따른 인가전압(WE와 CE사이에서 인가된 전압)의 안정성의 확인이 필요할 것으로 보인다.

4. 결론

본 연구에서는 3전극방식으로 대기환경에 노출된 콘크리트 표면에서 전기화학적 임피던스분광법(EIS)에 따른 신호수집 시 전기화학 셀저항에 따른 인가전압의 변화를 실험적으로 확인하였다. 본 연구에서는 셀저항에 영향을 주는 요소로 콘크리트의 건조상태, 전극의 커플링상태(접촉저항) 및 상대전극의 면적을 주요변수로 실험을 수행하였다. 본 연구에서 얻은 결론은 다음과 같이 정리될 수 있다.

- (1) 콘크리트가 오랜 기간 동안 공기 중에 노출되어 표면 및 내부가 건조한 상태라고 하더라도, 전극의 커플링 상태가 양호한 경우 콘크리트의 표면건조상태에 상관없이 EIS 신호에서 위상이송 값은 -45° 이하의 값을 보였다. 이러한 결과는 EIS 측정 시 전류분포는 콘크리트의 표면 건조 상태에 따라 크게 변하지 않음을 보여준다.
- (2) 콘크리트 표면에 전극(기준전극 및 상대전극)을 부착하여 철근 콘크리트의 EIS를 측정할 경우, 콘크리트와 전극의 전기적 커플링 상태는 안정적인 데이터 획득을 위한 결정적 인자로 작용할 수 있다.
- (3) 작업전극의 표면적에 대한 상대전극의 면적은 철근 콘

크리트의 EIS 측정 시 셀저항을 결정하는 주요인자이다. 작업전극과 상대전극의 전류의 균일성을 유지하기 위하여 작업전극의 면적과 상대하는 면적의 CE를 사용하는 것이 바람직하다.

- (4) 본 연구의 결과는 노후 구조물 속 수 십년 간 매입되어 열화된 철근의 부식속도를 측정하기 위한 표면부착형 센서 개발 및 안정적인 측정조건을 결정하는데 기본 데이터로 활용될 수 있다. 즉 표면부착센서 개발 및 적용 시 콘크리트와 전극의 양호한 전기적 커플링 상태 유지 및 작업전극의 면적에 상대하는 면적의 상대전극을 선정하는 것이 중요하다.
- (5) 본 연구의 결과는 단일 철근이 중심에 매입된 콘크리트 실험체를 대상으로 수행한 결과이다. 교류임피던스 측정 시 전기화학 셀저항의 영향에 관한 보다 일반적인 결론을 도출하기 위하여 공용 중 철근 콘크리트 구조물에서 고려될 수 있는 특성인자(철근의 개수, 배근상태, 콘크리트 표면거칠기, 콘크리트 손상상태 등)가 체계적으로 고려된 후속연구가 필요하다.

감사의 글

이 연구는 국토교통부 재원으로 국토교통과학기술진흥원의 건설교통기술 촉진연구과제의 지원으로 수행된 연구입니다 (Grant 21CTAP-C163815-01).

References

- Andrade, C., and Alonso, C. (2004), Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method, *Materials and Structures*, 37, 623-643.
- Jang, B. S, Cha, H. Y., Ahn, J. H., and Kim, B.S. (2009), Case study of corrosion monitoring sensor for marine RC structure, *Spring Conference of Korea Concrete Institute*, 263-264.
- Kim, H. S., Lee, C. H., Moon, C. H., and Ahn, T. S. (2008), Application of long-term monitoring sensor for detection of steel corrosion in RC structure under marine environment, *Conference of Korean Society of Civil Engineers*, 10, 2645-2648.
- Kim, J. K., Kee, S.-H., Futralan, C. M. and Yee, J. J. (2020), Corrosion monitoring of reinforced steel embedded in cement mortar under wet-and-dry cycles by electrochemical impedance spectroscopy, *Sensors*, 20(1), 199.
- Kho, Y. T., (1999) The fundamentals of Corrosion and Anti-corrosion, *The Corrosion Science Society of Korea*, 3-14.
- Macdonald, D. D. (2006), Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*, 51, 1376-1388.
- Martin, M., Gebara, F. H., Strong, T. D., and Brown, R. B. (2009), A fully differential potentiostat, *IEEE Sensors Journal*, 9(2), 135-142.
- Mehta, P. K. and Monteriro, P. J. M., (2003), Concrete: Microstructure, Properties, and Materials 4th Edition, McGraw Hill, 113-187.
- Montemor, M. F., Simoes, A. M. P., and Ferreira, M. G. S. (2003), Chloride- induced corrosion on reinforcing steel: From the fundamentals to the monitoring techniques, *Cement and Concrete Composites*, 25, 491-502.
- Neville, A. M. (2011), Properties of Concrete 5th edition, Prentice Hall, 483-538.
- Nishikata, A., Zhu, Q., and Tada, E. (2014), Long-term monitoring of atmospheric corrosion at weathering steel bridges by an electrochemical impedance method, *Corrosion Science*, 87, 80-88.
- Pacheco-Torgal, F. (2018), Introduction. In Eco-Efficient Repair and Rehabilitation of Concrete Infrastructures, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1-12.
- Rodrigues, R., Gaboreau, S., Gance, J. Ignatiadis, I., and Betelu, S. (2021), Reinforced concrete structures: A review of corrosion mechanisms and advances in electrical methods for corrosion monitoring, *Construction and Building Materials*, 269, 121240.
- Ribeiro, D.V., and Abrantes, J. C. C. (2016), Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to monitor the corrosion of reinforced concrete: A new approach, *Construction and Building Materials*, 111, 98-104.
- So, H.-S. (2006), Influence and assessment of corrosion rate of reinforcing bars using the linear polarization resistance technique, *Journal of the Architectural Institute of Korea- Structure and Construction*, 22(2), 107-114.
- Stern, M. and Geary, A.I. (1957), Electrochemical Polarization: I. A theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves, *Journal of the Electrochemical Society*, 104(1), 56-63.
- Verma, S. K., Bhadauria, S. S., and Akhtar, S. (2013), Review of Nondestructive Testing Methods for Condition Monitoring of Concrete Structures, *Journal of Construction Engineering*, 834572.
- Yadav, A. P., Nishikata, A., and Tsuru, T. (2004), Electrochemical impedance study on galvanized steel corrosion under cyclic wet-dry conditions-influence of time of wetness, *Corrosion Science*, 46, 169-181.

Received : 10/01/2022

Revised : 10/26/2022

Accepted : 11/09/2022

요 지 : 본 연구의 목적은 3전극방식으로 전기화학적 임피던스분광법(EIS)를 활용한 콘크리트 속 철근의 분극저항을 측정할 때 전기화학 셀저항에 따른 인가전압의 변화를 실험적으로 확인하고, 안정적인 측정값을 획득을 위한 실험조건을 찾는 것이다. 본 연구에서는 셀저항을 구성하는 요소 중 콘크리트 건조상태, 전극의 커플링상태(접촉저항) 및 상대전극의 면적을 주요변수 설정하였다. 본 연구에서는 지름 200mm인 정사각형 콘크리트 실험체 중심에 D22 철근이 부분적으로 매입된 실험체를 준비하여, 주요변수의 조합으로 구성된 다양한 실험조건에서 EIS를 수행하였으며 이때 포텐쇼스텝에서 인가된 전압을 측정하였다. 본 연구의 실험결과를 통하여, 3전극 방식으로 콘크리트 속 철근의 부식속도를 측정할 경우, 측정장치의 추종전압보다 측정 시 요구되는 인가전압이 충분히 큰 경우 셀저항의 변화는 EIS 측정에 큰 영향을 주지 않는 것을 확인하였다. 참조전극과 기준전극을 콘크리트 표면에 부착된 상태에서 EIS에서 콘크리트의 건조상태 및 상대전극의 면적에 대한 영향에 비하여 전극과 표면의 접촉저항의 영향이 지배적인 것을 확인하였다. 본 연구의 결과는 해양환경에 노출된 콘크리트와 같이 침지 및 건조 반쪽 조건에 노출된 콘크리트에서 3전극방식의 EIS 측정으로 철근 부식속도 및 상태평가를 위한 센서 개발에 기본 데이터로 활용될 수 있다.

핵심용어 : 3전극, 전기화학적 임피던스분광법, 셀저항, 염해, 철근 부식, 콘크리트
