Journal of The Korea Institute of Building Construction
Vol. 22, No. 6, pp. 651-662 / December, 2022
https://doi.org/10.5345/JKIBC.2022.22.6.651

pISSN 1598-2033
eISSN 2233-5706
www.jkibc.org

Research Paper

EIS를 활용한 철근 부식에 따른 콘크리트 손상 모니터링

Monitoring of Concrete Deterioration Caused by Steel Corrosion using Electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS)

우성엽[1] · 김제경[2] · 이정재[3] · 기성훈[4]*

Woo, Seong-Yeop[1] · Kim, Je-Kyoung[2] · Yee, Jurng-Jae[3] · Kee, Seong-Hoon[4]*

[1]Master's Course, Department of ICT Integrated Ocean Smart Cities Engineering, Dong-A University, Saha-Gu, Busan, 49315, Korea
[2]Research Professor, National Core Research Center for Disaster-free and Safe Ocean Cities Construction, Dong-A University, Saha-Gu, Busan, 49315, Korea
[3]Professor, ICT integrated Ocean Smart Cities Engineering, Dong-A University, Saha-Gu, Busan, 49315, Korea
[4]Associate Professor, ICT integrated Ocean Smart Cities Engineering, Dong-A University, Saha-Gu, Busan, 49315, Korea

*Corresponding author
Kee, Seong-Hoon
Tel : 82-51-200-7612
E-mail : shkee@dau.ac.kr

Received : September 26, 2022
Revised : November 5, 2022
Accepted : November 14, 2022

ABSTRACT

The electrochemical impedance spectroscopy(EIS) method was used to evaluate the concrete deterioration process related to chloride-induced steel corrosion with various corrosion levels (initiation, rust propagation and acceleration periods). The impressed current technique, with four total current levels of 0C, 13C, 65C and 130C, was used to accelerate steel corrosion in concrete cylinder samples with w/c ratio of 0.4, 0.5, and 0.6, immersed in a 0.5M NaCl solution. A series of EIS measurements was performed to monitor concrete deterioration during the accelerated corrosion test in this study. Some critical parameters of the equivalent circuit were obtained through the EIS analysis. It was observed that the charge transfer resistance(R_c) dropped sharply as the impressed current increased from 0C to 13C, indicating a value of approximately 10kΩcm^2. However, the sensitivity of R_c significantly decreased when the impressed current was further increased from 13C to 130C after corrosion of steel had been initiated. Meanwhile, the double-layer capacitance value(C_{dl}) linearly increased from 50×10^{-6}μF/cm^2 to 250×10^{-6}μF/cm^2 as the impressed current in creased from 0C to 130C. The results in this study showed that monitoring C_{dl} is an effective measurement parameter for evaluating the progress of internal concrete damages(de-bonding between steel and concrete, micro-cracks, and surface-breaking cracks) induced by steel corrosion. The findings of this study provide a fundamental basis for developing an embedded sensor and signal interpretation method for monitoring concrete deterioration due to steel corrosion at various corrosion levels.

Keywords : chloride-induced deterioration, concrete, steel corrosion, electrochemical impedance spectroscopy monitoring, non-destructive evaluation

1. 서 론

콘크리트에 매입된 철근은 자연상태와 비교하여 현저히 낮은 산화속도를 갖는다. 이는 콘크리트의 강알칼리 환경(pH 12~13)에서 철근 표면에 생긴 부동태 피막이 철근의 전기화학적 부식속도를 현저히 늦추기 때문이다[1,2]. 하지만 부동태 피막은 콘크리트의 중성화 및 염해에 따라 불안정한 상태로 될 수 있으며, 이때 부식환경에 노출된 철근의 부식은 급격히 증가된 속도로 진행될 수 있다[3,4]. 국내에서 철근 부식에 따른 콘크리트 열화 및 손상에 따른 사회적 비용은 GPD의 약 3~5%

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Copyright © 2022 The Korea Institute of Building Construction, All rights reserved.

에 이르는 것으로 보고되고 있다[5]. 하지만 우리나라의 경우 1980년대 이후 급격한 경제성장과 함께 건설산업이 비약적으로 팽창하였고, 그 중에서 콘크리트의 내구성 설계기준이 강화되기 전인 2000년 이전에 건설된 구조물의 경우 경년열화에 더욱 취약할 수 있다[6]. 또한 반도의 특성상 해양인접 도시가 발달된 특성을 고려할 때, 콘크리트 속 철근 부식에 따른 사회적 비용은 시간이 지남에 따라 더욱 증가할 것으로 예상된다. 이러한 배경 하에 구조물 상태를 정확히 평가할 수 있는 진단기술의 확보는 예방적 유지관리를 통한 자원의 효과적인 관리를 위한 핵심기술로 중요성을 갖는다.

전기화학적 임피던스분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)은 콘크리트에 매입된 철근의 부식상태 및 속도를 측정하는데 탁월한 방법으로 알려져 있다[7]. EIS는 교류전류를 철근 콘크리트 요소에 인가하여 주파수 변화에 따른 저항(또는 임피던스) 특성을 관찰함으로서 철근의 부식특성을 평가하는 방법이다 . EIS를 활용함으로써, 콘크리트 내부에 매입된 철근의 부식과정에 관여하는 전하이동 및 확산을 주파수에 따라 분리하고 각 요소의 속도를 결정할 수 있어, 개별 요소의 부식메카니즘을 정량적으로 해석할 수 있다[8]. Montemor et al.[9]은 EIS를 활용하여 염해에 따른 부식 개시시점의 감지, 철근-콘크리트 계면의 변화, 콘크리트의 전기적 물성을 파악하는데 활용하였다. Qiao and Ou[10]는 EIS를 활용하여 콘크리트 속 철근의 공식(pitting corrosion) 현상을 분석하였다. Sánchez등[11]은 EIS를 활용하여 알칼리 수용액에 침지된 철근의 부동태 피막 성장을 효과적으로 관찰하였다. Wei et al.[12]은 건조/습윤 반복을 통한 부식촉진실험과정에서 EIS 신호변화를 통한 콘크리트 속 철근 부식을 평가하였다. Xiong et al.[13]은 저주파 EIS를 활용하여 콘크리트에 황산염 확산현상을 분석하였다. Ribeiro and Abrantes[14]는 용량성분을 활용한 새로운 EIS해석법을 제안하여 콘크리트 속 철근 부식에 따라 발생한 다양한 형태의 계면으로 인한 EIS신호해석의 어려움을 극복하고자 하였다 . Zheng et al.[15]은 EIS를 활용하여 나노 실리카의 혼입에 따른 콘크리트의 부식저항성을 정량적으로 평가하였다. 최근 국내에서 Park and Lee[16]는 부식저감제($LiNO_2$)의 첨가량에 따른 콘크리트의 부식저항성능의 정량적 평가에 EIS를 활용하였다. 지금까지 다양한 연구자들의 연구결과에 따르면, EIS는 콘크리트와 같은 저항이 높은 재료에도 적용할 수 있으며, 부식의 개시시점 감지 및 부식속도를 정량적으로 평가할 수 있으며, 부식에 따른 철근-콘크리트 계면의 상대변화를 효과적으로 파악할 수 있는 것으로 보인다. 하지만 지금까지 EIS를 활용한 콘크리트 속 철근 부식의 상태평가에 관한 연구는 주로 철근의 부동태 상태에서 부식의 활성화 모드가 시작되는 시기에 집중되어 있다. 즉 철근 부식의 심화에 따라 유발된 콘크리트 손상(콘크리트-철근 계면의 박리, 콘크리트 미세균열 및 표면균열 등)이 EIS 특성인자의 미치는 영향에 대한 실험적 데이터가 부족한 실정이다.

이 연구에서는 잠재기에서, 철근 부식의 시작, 부식물질의 팽창 및 확산을 비롯하여 철근 콘크리트 손상에 따라 철근 부식이 촉진되는 가속기까지 비교적 넓은 범위의 철근 부식 과정에서 EIS 신호의 변화를 관찰하기 위한 실험적 연구를 수행하였다. 이 연구는 크게 3단계 과업으로 구성된다. 첫 번째, 직경 25mm, 높이 70mm 원주형 콘크리트 실험체의 중심에 지름 5mm의 탄소강봉을 매입한 실험체를 제작하였다. 실험체에 사용된 콘크리트는 물-시멘트 비 0.4, 0.5, 0.6을 갖는 세 가지 배합으로 제작하였고, 촉진부식시험을 수행하여 위하여 철근 콘크리트 실험체는 0.5M NaCl 수용액에 침지한 후 0C, 13C, 65C, 130C의 네 가지 수준의 전하량을 인가하였다. 두 번째, 전류인가법을 통한 부식촉진 과정에서 EIS를 주기적으로 측정하였다. 세 번째, 콘크리트 속 철근의 전기화학적 부식에 관한 등가전기회로모델을 바탕으로 실험적으로 얻은 EIS 측정결과의 회귀분석을 수행하여, EIS 특성인자를 결정하였다. 이 연구에서는 다양한 인가전하량에 따른 EIS 특성인자의 변화의 상관관계를 관찰하였다. 이 연구에서 활용된 철근 콘크리트 원주형 실험체는 철근 콘크리트 구조물의 부식을 모니터링하기 위한 매입형 센서로 활용될 수 있으며, 향후 철근 부식 모니터링 센서의 고도화 및 평가기법 개발을 위한 기본 데이터로 활용될 수 있을 것으로 기대한다.

2. 실험방법

2.1 재료 및 실험체 제작

이 연구에서는 직경 25mm, 높이 70mm의 원주형 콘크리트 공시체 중심에 직경 5mm 철근을 매입한 형태의 실험체를 제작하

였다(Figure 1). 철근을 모사하기 위하여 표면이 매끄러운 탄소강봉을 활용하였다. 철근의 길이 90mm가 콘크리트에 직접 매입되어, 콘크리트에 노출된 면적이 785mm^{2}가 되도록 하였다. 부식 촉진 시 콘크리트와 직접 부착된 면적에서 철근의 부식이 집중되도록 하였다. 철근 상부와 하부의 각각 20mm, 10mm는 에폭시로 3회 코팅하여 방수층을 구성하여 철근의 부식이 최대한 억제되도록 하였다. 이 연구에서는 철근이 콘크리트 중심에 정확히 위치할 수 있도록 몰드를 제작하였다. 몰드는 가공 및 재활용이 좋은 아크릴 몰드를 활용하여 제작하였다. 내경이 25mm이고 두께가 2mm인 아크릴 튜브가 고정될 수 있는 가로 세로가 각각 300mm, 두께가 각각 50mm, 20mm인 아크릴 판 2개(상판 및 하판)로 구성된다. 상판과 하판에는 아크릴 튜브가 고정될 수 있도록 두께 2mm 직경 29mm의 원형 홈을 60mm 일정한 간격으로 만들었고, 그 중심에 깊이 5mm의 홈을 만들어 철근이 고정될 수 있도록 하였다. 동시에 25개 시편을 제작할 수 있도록 하였다. 시편제작에 활용된 콘크리트는 잔골재와 시멘트의 비율(질량)을 2:1로 고정하였고, 물-시멘트 비율(W/C)은 각각 0.4, 0.5, 0.6(각각 MIX1, MIX2, MIX3)으로 변동한 3가지 배합을 활용하였다. 배합 시 시멘트 질량의 0.5%의 폴리카르본산계 고성능 감수제를 첨가하여 시공성을 확보할 수 있도록 하였다. 또한, 모르타르의 압축강도를 측정하기 위하여 입방면체(50mm×50mm×50mm) 형태의 공시체를 함께 제작하였다. 각 콘크리트 배합 당 25개의 동일한 시편을 제작하여, 총 75개의 시편을 제작하였다. 콘크리트를 타설 후 24시간은 기건양생을 수행하였으며, 이때 상판이 덮힌 상태에서 플라스틱 비닐로 도포한 상태를 유지하여 수분증발이 억제될 수 있도록 하였다. 이후 몰드를 해체하고, 1주일간 수조 속에서 수중양생을 수행하고, 이후 부식촉진 및 전기화학적 인자의 모니터링 실험까지 실험실의 항온항습실에서 보관하였다. 실험체 제작에 활용된 탄소강은 국내 P사에서 생산된 제품이며, 재료의 조성은 Table 1, 2에 정리하였다. 실험체 제작에 활용된 시멘트는 국내 D사에서 생산된 보통 포틀랜드 시멘트이며, 제조사에서 제공된 시멘트의 물리화학적 성질은 Table 3에 정리하였다. 잔골재는 ISO표준사를 활용하였으며, 판매사에서 제공된 잔골재의 성질은 Table 4에 정리하였다. 폴리카르본산계 고성능 감수제는 국내 S사에서 생산된 제품을 활용하였으며 주요성질은 Table 5에 제시하였다. 콘크리트의 압축강도 시험결과, W/C가 0.4, 0.5, 0.6의 콘크리트 시편에서 28일 평균압축강도는 각각 56.5MPa, 35.6MPa, 34.5MPa로 측정되었다.

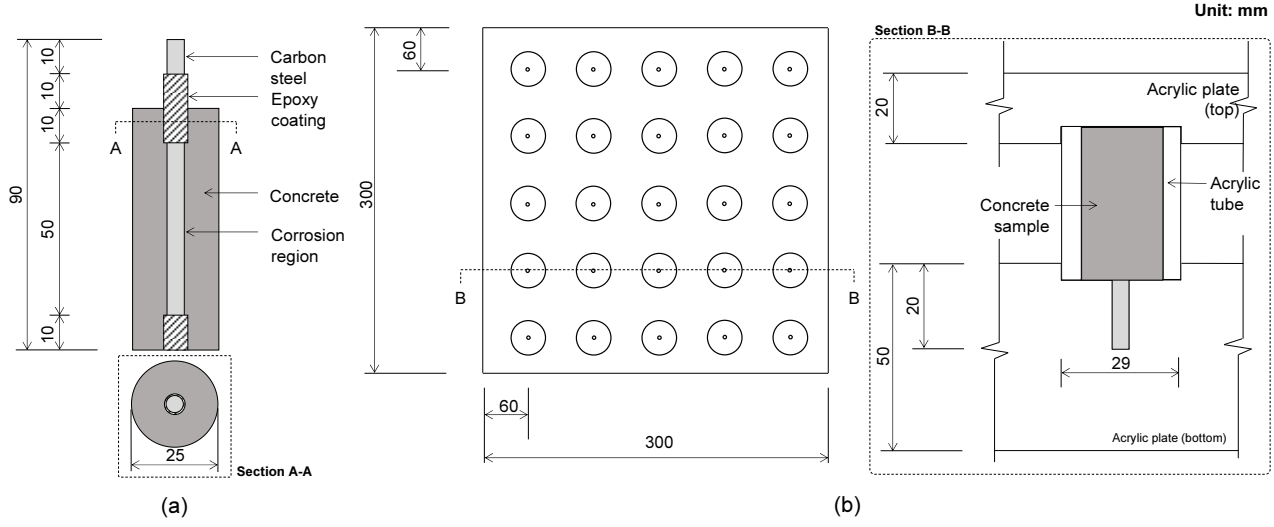

Figure 1. Detail of concrete samples and acrylic molds: (a) section views of the concrete sample and (b) plan and section views of the acrylic mold used for fabrication of concrete samples in this study

Table 1. Basic chemical properties of steel bar

C	Cu	Fe	Mn	P	Si	S
0.27%	0.20%	98%	0.90%	0.040%	0.040%	0.050%

Table 2. Basic mechanical properties of steel bar

Tensile strength(MPa)	Yield strength(MPa)	Elongation(%)	Elastic modulus(GPa)
415	230	20	200

Table 3. Basic chemical and mechanical properties of cement

Specific gravity(g/cm^3)	MgO(%)	SO_3(%)	Fineness(cm^2/g)
3.04	3.38	2.35	4014

Table 4. Gradation of fine aggregates

Sieve size	Reference value of ISO	Certification values	Uncertainty of measurement (confidence level≒95%, k=2)
2.0mm	0	0%	0%
1.6mm	(7±5)%	7.1%	3.0%
1.0mm	(33±5)%	33.2%	3.0%
0.5mm	(67±5)%	67.9%	3.0%
0.16mm	(87±5)%	87.7%	3.0%
0.08mm	(99±5)%	99.6%	1.0%

Table 5. Basic physical properties of chemical admixture

Type	Class	Color	Main ingredient	Density(g/cm^3)
Super plasticizer	Liquid	Lemon yellow	Polycarboxylate	1.04±0.05

2.2 부식촉진 실험 및 전기화학적 모니터링

2.2.1 실험계획 및 장치구성

부식촉진 실험 및 부식상태에 따른 철근 콘크리트 계면의 전기화학적 인자의 변화의 모니터링은 동시에 동일한 시편 3개를 대상으로 수행하였다(Figure 2). 부식촉진 및 전기화학적 모니터링 실험 개시 24시간 전 실험대상 시편 3개를 항온항습실에서 꺼내어 0.5M NaCl 수용액에 침지하여 콘크리트 내부공극이 포화될 수 있도록 하였다. 이 연구에서는 콘크리트 속 철근의 부식에 따른 철근과 콘크리트 계면에서 전기화학적 인자의 변화를 관찰하기 위하여 다채널 포텐쇼스탯(원아테크, Zive Lab MP2)을 활용하였다. 부식촉진 및 모니터링은 콘크리트 시편이 0.5M NaCl 수용액에 침지된 상태에서 수행하였다. 포텐쇼스탯의 작업전극(working electrode, WE), −+ 상대전극(counter electrode, CE), 기준전극(reference electrode, RE)을 각각 콘크리트 시편의 철근, 콘크리트 시편의 표면을 감싸고 있는 티타늄 메시, 0.5M NaCl 수용액에 침지된 염화은(Ag/AgCl) 전극에 연결하였다. 이 연구에서는 부식촉진실험을 수행하여 24시간에 한 번 전기화학적 인자의 변화를 측정하였다. 모든 실험은 24시간을 주기로 7일간 진행되었다. 실험개시 직후 OCV(open circuit voltage)를 측정하여 부식전위를 측정하였다. 이후 WE와 CE사이에 전류를 인가하여 철근 부식을 촉진하였다. 부식촉진 후 EIS를 활용하여 전기화학적 인자의 변화를 측정하였다. 상이한 실험사이에는 OCV(open circuit voltage)를 측정함으로서 전류인가에 따른 전위값의 안정 상태를 확인하였다. 부식촉진 및 모니터링은 프로그램으로 제어하여 측정 및 데이터저장을 자동으로 수행하였다. 부식이 진행된 후 실험체를 안정시키기 위해 30분의 휴지기를 주는 동시에 부식전위를 측정하였으며 각 측정법간의 간섭을 고려하여 측정이 종료되면 다음 측정으로 넘어가기 전 10분간 휴지기를 두었다.

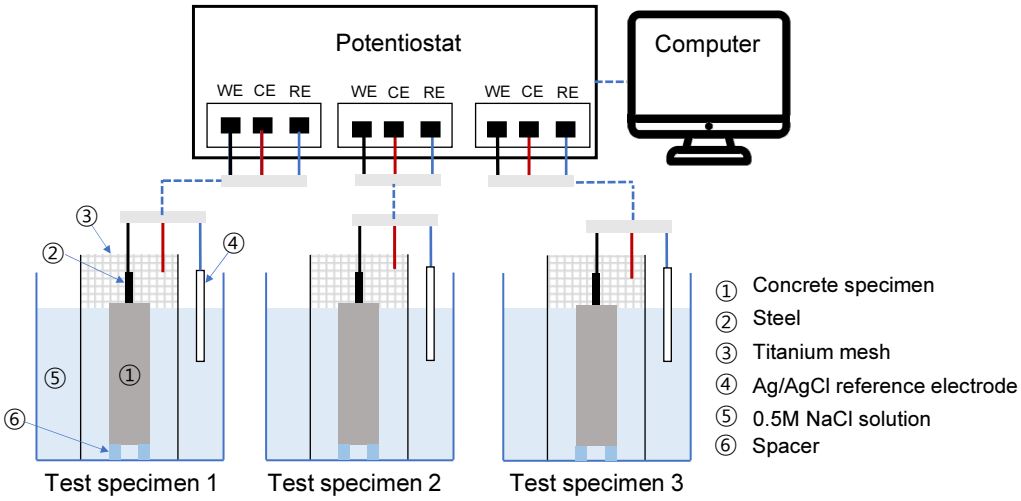

Figure 2. A Schematic diagram of the test setup for electrochemical measurements in this study

2.2.2 철근 부식촉진

철근의 부식촉진 실험은 0.5M NaCl 수용액에 실험체를 침지하여 직류전원의 (+)극은 철근에, (-)극은 Ti(Titanium) 메시에 연결하여 직류회로로 이루어져 있다. 철근 부식은 패러데이 법칙을 이용하여 식 (1)과 같이 시간에 대한 전류량의 적분값으로 부식도를 산출하였다.

$$CL_{Faraday} = \frac{1}{n \times F} \int_0^{te} qdt \tag{1}$$

여기서 n은 철분자당 전자의 수(=2), F는 패러데이 상수(96,500C/mol)이며, q는 전류(A)이다. 철 분자 1mol의 질량이 55.847g이므로, 시간 te 동안 급속부식을 진행하였을 때 철근의 부식량은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$m_{loss}(g) = \frac{t_e(s) \times q(C/s) \times 55.847(g/mol)}{2 \times 96500(C/mol)} \tag{2}$$

이 연구에서 목표 부식율은 0%, 5%, 10%, 20% 4단계의 부식단계를 모사하였으며 부식율은 부식에 따른 철원자의 질량 감량으로 다음 식으로 정의하였다.

$$CL = \frac{m_{loss}}{m_{solid}} \times 100\,[\%] \tag{3}$$

목표 부식율을 얻기 위하여 전하량은 패러데이법칙을 활용하여 결정하였으며, 각각 4단계의 목표부식율에 대하여 0C, 13C, 65C 및 130C의 전하량을 일주일 간 나누어 부식면적에 적용하였다. 결과적으로 이 연구에서는 네 단계의 부식상태를 모사를 위하여 포텐쇼스텟에 인가한 부식전류는 각각 0μA/cm^2, 65μA/cm^2, 330μA/cm^2 및 800μA/cm^{2}이다.

2.2.3 교류 임피던스 측정(AC Impedance)

임피던스 측정에 사용된 교류의 진폭은 ±20mV이고, 1MHz에서 1mHz까지 연속적으로 측정하였다. 콘크리트에 매입된 철근의 전기화학적 임피던스 분광특성은 저항과 전기저항용량으로 구성된 등가전기회로로 모델링할 수 있다[14]. 이 연구에서는 측정한 EIS 실험결과의 적합식을 결정하기 위하여, Figure 3에 표시된 R_s(용액저항), R_c(전하이동저항), CPE(constant

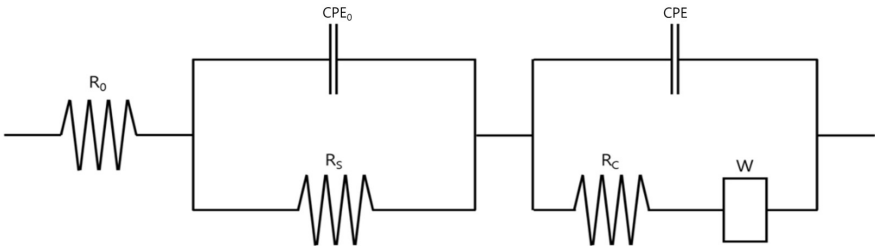

Figure 3. Proposed equivalent circuit for the concrete and reinforcing steel interface

phase element), W(Warburg impedance)로 구성된 EIS 등가회로 모델을 활용하였다. R_s(용액저항)는 콘크리트 내부의 공극을 채우고 있는 전해질 용액을 따라 발생하는 이온성 전도도를 나타낸다. Figure 3에서 CPE0과 CPE는 EIS측정을 위한 철근콘크리트 셀에서 철근과 콘크리트 계면에서 산화환원반응 결과물에 따른 진기이중층의 용량을 의미한다. W(Warburg impedance)는 부식에 따른 확산을 고려하기 위하여 사용되었다. R_0는 더미변수(dummy variable)로 물리적으로 의미는 없지만 적합식의 적합도를 향상시키기 위하여 도입하였다[14].

EIS 등가회로의 전체 임피던스 및 바버그 임피던스는 식 (4), (5), (6)으로 표현된다.

$$Z = R_0 + \frac{Z_{CPE,0}}{1 + Z_{CPE,0}/R_s} + \frac{Z_{CPE,1}}{1 + (Z_{CPE,1}/(R_c + Z_w))} \tag{4}$$

$$Z_{CPE,k} = \frac{1}{C_{dl,k}(iw)^{\alpha_k}} \tag{5}$$

$$Z_w = \frac{R_D \tanh[(iw\tau_d)^{\beta}]}{(iw\tau_d)^{\beta}} \tag{6}$$

여기서 ω는 각주파수(=2πf), i는 허수단위를 의미하며, α_k는 CPE,k의 전기적이중층의 특성을 나타내는 상수값으로 부식이 진행됨에 따라 전기이중층 용량의 변화를 표현하기 위하여 도입되었다. β는 부식에 따른 용량성분의 변화를 보정하기 위하여 도입되었다. β값이 0.5이면 확산임피던스는 나이퀴스트 선도의 저주파영역에서 45°의 직선을 나타내고, β값이 0.5보다 작을 경우 기울기가 감소한다. α와 β의 물리적 의미는 정확하지 않으나 전극반응의 균질성과 관련이 있는 것으로 알려져 있다. R_d는 바버그임피던스의 저항성분을, τ_d는 용량성분을 의미하며 다음 식 (7)과 같이 표현한다.

$$\tau d = \delta ac2/D \tag{7}$$

여기서 δac는 교류파에 의한 확산층의 두께(cm), D는 전자확산계수($cm \cdot s^{-1}$)를 의미한다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 육안평가

육안평가를 통하여 부식이 진행된 후 표면에 생성된 녹 생성물을 관찰하였고, 콘크리트 균열의 유무, 크기를 확인하였다. 다양한 철근 부식상태에 따라 철근, 철근-콘크리트 계면 및 콘크리트 손상의 변화를 관찰함으로서 부식에 따른 콘크리트의 손상 메커니즘을 관찰하였다. Figure 4는 전류인가에 따라 촉진된 철근 부식 이후 실험체의 단면을 절단하여 얻은 철근의 계면 및 내부 콘크리트의 상태를 보여준다. 시편의 단면은 R&B사의 RM 205 METSAW-HS(high speed diamond cutter)를 사

용하였고, 광학현미경(Olympus사)을 이용하여 각 실험체의 단면을 촬영하였다. 13C의 전하량을 인가하였을 때 W/C 0.6을 제외하고, W/C 0.4 및 0.5에서는 녹 생성 및 내부균열을 확인할 수 없었다. W/C 0.6 시편에서는 외관상 폭 0.1mm 길이 20mm의 미세한 균열을 관찰할 수 있었다. 단면사진을 통하여 이 균열은 철근과 콘크리트 계면에서 시작된 것임을 확인할 수 있다. 인가 전하량이 65C이상으로 증가하면, W/C에 관계없이 모든 실험체에서 약 0,4~0.6mm 폭의 균열을 관찰할 수 있었다. 130C을 인가하였을 때 모든 시편에서 표면균열의 폭이 커졌으며, 균열의 틈으로 부식생성물이 용출되어 콘크리트 시편의 균열 주위를 적갈색으로 변색시켰다. 이를 통하여 이 연구에서 전류인가법은 부식상태에 따른 다양한 상태의 콘크리트 손상을 효과적으로 모사할 수 있음을 확인하였다. 0C, 13C, 65C, 130C의 전하를 인하 후 얻은 콘크리트 시편은 각각 콘크리트 속 철근의 부식에 따른 네 단계의 열화단계(잠재기, 진행기, 가속기 및 열화기)의 특성[17]을 잘 보여주는 것으로 보인다.

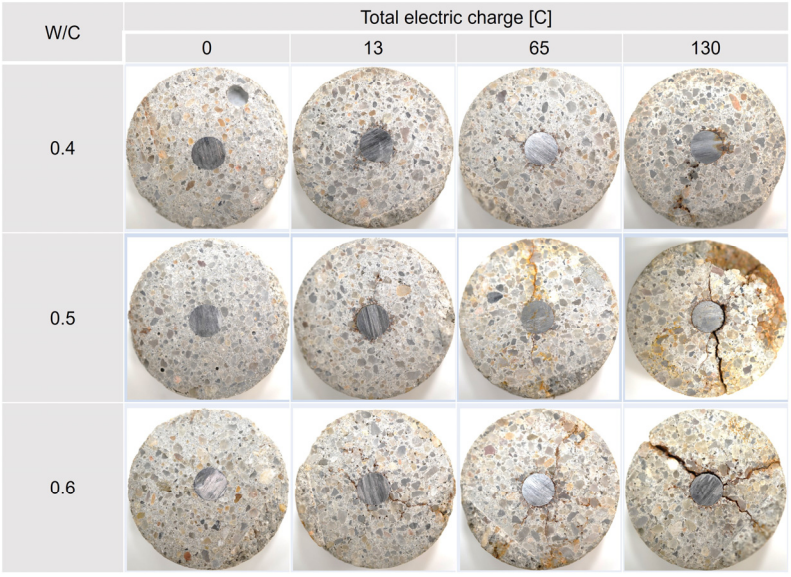

Figure 4. Photographs of sections of concrete samples with various severities of concrete deterioration

3.2 교류임피던스 신호 변화

Figure 5는 0.5M NaCl 수용액에 침지된 콘크리트 시편에서 측정한 전하인가량에 따른 교류임피던스 변화를 보여주는 나이퀴스트 선도(Nyquist plot)이다. Figure 5(a)~(d)는 각각 총전하인가량이 0C, 13C, 65C 및 130C인 시편에 대한 결과이며, 각 그래프에는 W/C 0.4, 0.5, 0.6 시편에서 측정한 주파수에 따른 임피던스의 값을 검은색, 파란색, 빨간색 점으로 표시하였다. EIS 특성인자를 결정하기 위하여 Figure 3의 등가회로를 활용하여 회귀분석을 수행하였다. Table 6에는 이 때 얻은 EIS 특성인자의 값을 정리하였다. Figure 5(a)에 나타난 결과를 보면, 부식촉진 실험 전인 콘크리트 실험체에서는 W/C에 관계없이 나이퀴스트 선도는 매우 큰 반원 형상을 보였다. 이러한 특성은 철근과 콘크리트 사이의 전하이동저항이 매우 큰 상태로 철근이 부동태상태에 있음을 의미한다. 이때 측정된 부식전위(corrosion potential) 값은 −50mV에서 −200mV(vs. Ag/AgCl)을 보여 ASTM기준[18]에 따르면 철근부식이 개시되지 않았을 확률이 90%인 상태를 나타낸다. 한편 전하인가량이 13C인 W/C 0.4 및 0.5 실험체에서는 전류인가전과 비교하여 큰 차이를 보이지 않았다. 이때 부식전위 측정값은 여전히 −50~−200mV(vs. Ag/AgCl)를 보였다. 즉 W/C 0.4와 0.5 콘크리트 실험체에 인가된 13C의 전하량은 부동태피막을 파괴하여, 철근표면의 부식속도를 가속기, 혹은 열화기로 유도하기에는 부족하다는 것을 의미한다. 이와 대조적으로 W/C 0.6 실험체에서는 반원의 크기가 현저히 줄어드는 현상을 관찰할 수 있었다. 전하인가량이 65C, 130C으로 증가하였을 때, 저주파수 영역

에 직선부인 바버그 임피던스의 출현을 명확하게 관찰할 수 있다. 이것은 철근의 부식속도가 가속되어, 철근의 부식 메카니즘이 용존산소의 확산속도에 지배받고 있음을 의미한다[8,19].

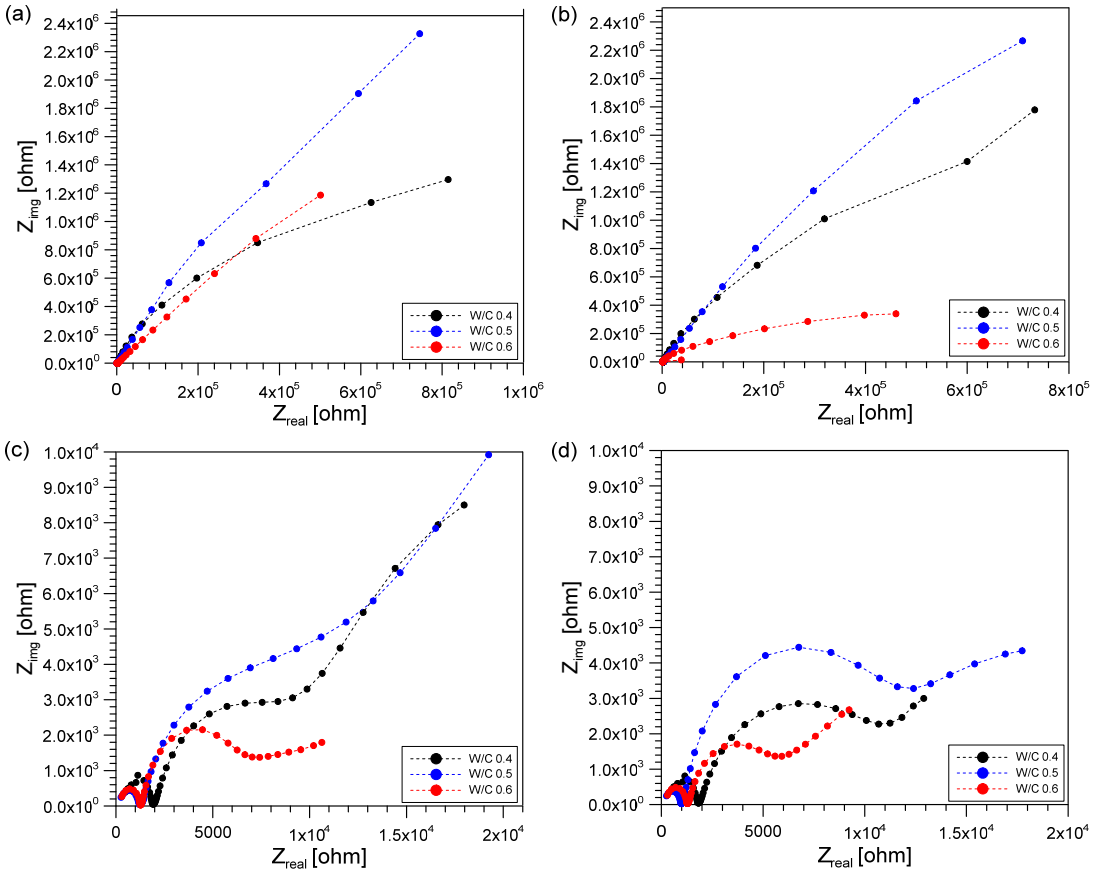

Figure 5. (a)~(d) Typical Nyquist plots of test results for concrete specimens immersed in 0.5M NaCl solution after the accelerated corrosion tests with different impressed currents: (a) 0C, (b) 13C, (c) 65C, and (d) 130C

Table 6. Fitting parameters used for curve fitting in Figure 5

Fitting parameters	Total applied electric charge(C)											
	W/C 0.4				W/C 0.5				W/C 0.6			
	0	13	65	130	0	13	65	130	0	13	65	130
R_0(kΩcm^2)	415.2	241.0	233.3	204.8	170.0	0.2	0.1	0.0	293.8	54.6	179.0	167.9
$C_{dl,1}$(μF/cm^2)	0.002	0.000	0.005	0.005	0.008	0.007	0.01	0.01	0.009	0.005	0.002	0.002
α_0	0.9	0.95	0.82	0.82	0.81	0.80	0.79	0.78	0.82	1.01	0.91	0.9
R_S(kΩcm^2)	1.8	2.5	1.6	1.6	1.8	1.6	1.1	1	1.6	1.2	1.0	1.0
$C_{dl,2}$(μF/cm^2)	54.1	53.0	195.8	211.5	35.2	37.2	183.8	150.8	16.1	239.6	166.1	245.6
α_1	0.91	0.93	0.72	0.71	0.87	0.87	0.72	0.83	0.76	0.94	0.68	0.59
R_C(kΩcm^2)	32,925	33,490	9.5	8.5	31,729	31,209	10.0	10.2	11,400	39.09	2.4	2.2
W_R(Ωcm^2)	-	-	2.38×10^{-6}	0.0067	-	-	0.01	0.08	-	-	5,720	5,515
W_T	-	-	1.6×10^{-14}	8.5×10^{-12}	-	-	7.9×10^{-11}	4.5×10^{-11}	-	-	1.1×10^{-12}	5.8×10^{-13}
α_2	-	-	0.29	0.21	-	-	0.24	0.19	-	-	0.94	0.87
R_S/R_c(%)	0.061	0.069	17.63	19.26	0.004	0.005	11	9.8	0.015	0.312	44.24	48.55

3.3 전하이동저항의 변화

Figure 6은 전하인가량을 0C에서 130C로 증가함에 따른 철근 콘크리트 실험체에서 측정된 전하이동저항, R_c,의 변화를 보여준다. W/C 0.4, 0.5, 0.6 콘크리트 시편에서 측정한 결과를 각각 검은색, 파란색, 빨간색 점으로 나타내었다. 전반적으로 R_c 값은 W/C에 관계없이 부식촉진시험 개시 전에는 매우 높은 값을 보이다가, 전류인가와 함께 급격한 감소를 보였다. 전하인가 전에 측정된 R_c값은 수백 kΩcm^{2}에서 크게는 1MΩcm^{2}을 넘는 값을 보였다. 이후 전하인가량을 0에서 13C까지 증가함에 따라 R_c값은 대략 10~100kΩcm^2 수준에서 결정되었으며, 이후 목표 전하인가량을 13C에서 130C로 증가하였을 때 R_c값은 10kΩcm^2 미만으로 완만히 감소하는 경향을 관찰할 수 있었다. R_c값의 감소가 시작되는 시점은 W/C에 따른 콘크리트의 부식저항성에 영향을 받는 것으로 보인다. 즉 W/C 0.4 실험체에서는 10C이하의 전하인가 시 R_c값은 대략 10~50kΩcm^2 수준에서 일정한 값을 유지하면서 대략 10C에서 20C의 전하량을 인가한 이후에 R_c값이 감소되기 시작하였다. 하지만 W/C 0.6 실험체에서는 초반에 R_c값의 정체구간이 없이 전하량의 증가와 함께 완만한 감소경향을 보이기 시작했다. 이 연구의 결과를 바탕으로 R_c값은 콘크리트 속 철근의 부식개시 시점을 추정하는데 유의미한 정보를 줄 수 있을 것으로 보인다. 이 연구의 결과에 따라 대략 10kΩcm^{2}를 부식개시에 대한 한계값으로 정의할 경우, 이 값을 기준으로 콘크리트 속 철근의 부식개시 시점을 예측할 수 있을 것으로 보인다. EIS에서 결정된 R_c값은 철근 부식속도 직접적 관련이 있는 인자로 다양한 재료 및 환경적 상태를 갖는 실제 철근 콘크리트 재료의 부식개시 상태를 보다 정확하게 예측하는데 활용될 수 있을 것으로 판단된다[7,9,14].

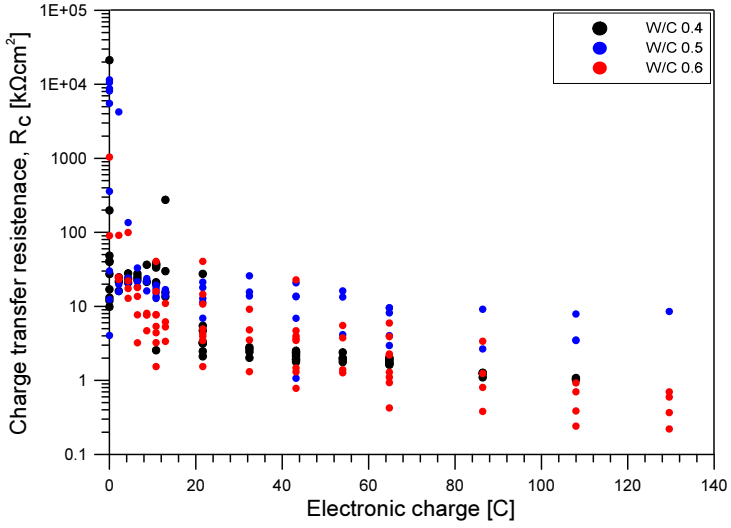

Figure 6. Variation of charge transfer resistance, R_c, obtained by EIS measurements in this study in the concrete samples

3.4 전기 이중층 용량의 변화

Figure 7은 콘크리트 시편에 전하인가량을 증가함에 따라 전기이중층용량값,C_{dl},의 변화를 보여준다. Figure 7에서 W/C 0.4로 제작된 콘크리트 시편에서 측정된 값(검은색)은 전하인가량이 증가함에 따라 전기이중층의 용량값이 비례적으로 증가하는 경향을 보였다. 전하인가량이 0~13C인 경우, 측정된 C_{dl}은 모든 콘크리트 시편에서 약 50×10^{-6}μF/cm^{2}을 나타내였다. 이후 전하인가량이 13C에서 130C으로 증가함에 따라 C_{dl}이 비례적으로 증가하는 경향을 보였다. Figure 7에서 W/C 0.5 및 0.6으로 제작한 콘크리트 시편(각각 파란색, 빨간색으로 표시)에서 측정한 전하인가량과 전기이중층 용량값의 일정한 관계를 확인할 수 있었다. W/C가 증가된 경우 40C 이하의 전하인가량에서 전기이중층 용량값이 다소 불규칙한 경향을 보이지만, 전반적으로 W/C 0.4의 시편에서와 유사한 경향을 보이고 있다. 콘크리트 속 철근의 부식 과정에서 C_{dl}의 증가는 콘크리

트 속 철근 표면에 부식생성물이 생성되었다는 것을 의미한다[7,8]. 철근 표면에서 생긴 부식생성물은 철근과 콘크리트 계면에 미세한 틈을 생성하여 마치 축전지와 같이 그 틈에 전하를 가두어 전하의 이동을 방해하는 역할을 한다고 알려져 있다[2,14]. 따라서 전기이중층 용량의 증가는 부식물질의 증가에 따른 철근과 콘크리트 계면의 박리 영역 및 두께의 증가 현상을 나타내는 것으로 보인다. 이 연구에서 실험결과를 통하여 주목할 수 있는 부분은 철근의 부식율을 20%까지 증가시키면 철근-콘크리트 계면의 박리 뿐 만 아니라 콘크리트 내부에 균열의 증가에 따라 전기이중층 용량이 일정한 증가를 보인다는 점이다. W/C에 관계없이 이 연구에서 고려된 철근 콘크리트 시편에서 표면균열은 대략 65C 이후에 발생하는 것으로 보인다. 이 연구의 실험결과는 콘크리트 내부 미세 균열 발생 및 전파이후에도 전기이중층 용량이 증가에 기여할 수 있음을 보여준다. 이러한 결과는 전기이중층 용량의 평가로 미세균열의 발생 및 전파에 유용한 지표로 활용될 수 있음을 보여준다.

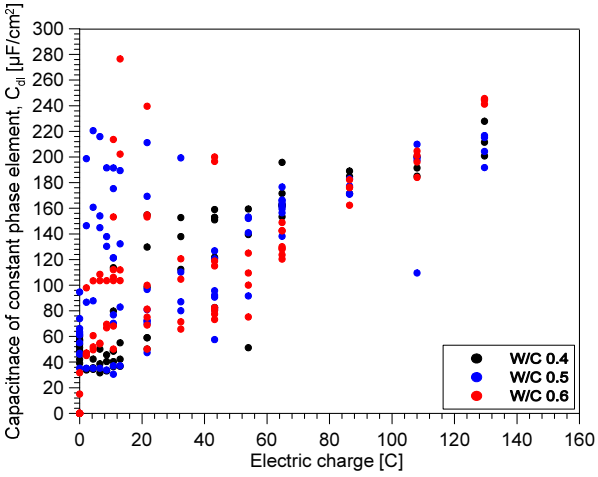

Figure 7. Variation of the double layer capacitance, C_{dl}, obtained by EIS measurements in this study in the concrete samples

4. 결 론

이 연구에서는 전기화학적 임피던스분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 활용하여 콘크리트 속 철근 부식의 개시, 전파 및 이로 인한 콘크리트의 손상을 관찰하기 위한 실험을 수행하였다. 이 연구를 통하여 얻은 결론은 다음과 같이 정리될 수 있다.

1) 단면검사 결과에서 콘크리트의 물-시멘트 비(W/C)에 따라 콘크리트 속 철근의 부식 개시 시점, 부식 전파 및 콘크리트 손상형태/정도에 차이를 관찰되었다.
2) 전류인가에 따른 콘크리트 속 철근의 부식에 따른 실험체의 변화에 따라 EIS를 통하여 얻은 나위퀴스트 선도 및 보드선도의 명확한 변화를 관찰할 수 있었다. 철근 부식의 개시에 따라 나이퀴스트 선도의 곡선의 반지름은 현저히 줄었으며, 저주파수 영역에서 반무한 확산을 의미하는 와버그임피던스가 출현하였다. 이는 철근의 부식속도가 용존산소의 확산속도에 지배받는 것을 보여주는 증거이다. 하지만 나이퀴스트 선도와 보드선도 만으로는 철근 부식의 가속기 이후의 콘크리트 손상에 따른 변화를 정확히 판단하기 어려웠다.
3) 실험결과의 회귀분석을 통한 전기적 등가회로에 대응하는 EIS 특성 인자를 결정하였다. 육안평가 결과와 비교를 통하여, 콘크리트 속 철근의 다양한 부식상태 및 콘크리트 열화상태를 평가할 수 있는 EIS 특성인자를 확인하였다. 전하이동저항(R_c)값의 순간값 측정으로 반전지전위(OCV)값 측정과 함께 콘크리트 속 철근의 부식 개시 시점을 효과적으로 예측할 수 있다. 한편 철근과 콘크리트 계면에서 이중층용량값,C_{dl},의 측정으로 통하여 부식물질에 팽창에 따라 유발된

콘크리트 내부 손상의 진전을 효과적으로 평가할 수 있음을 확인하였다.

4) 이 연구에서 활용된 철근 콘크리트 원주형 실험체는 철근 콘크리트 구조물의 부식을 모니터링하기 위한 매입형 센서로 활용될 수 있으며, 향후 EIS를 활용한 철근 부식 모니터링을 위한 센서 및 평가모델 개발을 위한 기본 데이터로 활용될 수 있을 것으로 기대한다.

요 약

이 연구에서는 전기화학적 임피던스분광법(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)을 활용하여 콘크리트 속 철근 부식의 개시, 전파 및 이로 인한 콘크리트의 손상을 관찰하기 위한 실험을 수행하였다. 먼저, 직경 25mm, 높이 70mm 원주형 콘크리트 실험체 중심에 지름 5mm의 탄소강봉을 매입한 실험체를 제작하였다. 실험체에 사용된 콘크리트는 물-시멘트 비 0.4, 0.5, 0.6을 갖는 세 가지 배합을 제작하였다. 촉진부식시험을 수행하여 위하여 철근 콘크리트 실험체는 0.5M NaCl 수용액에 침지한 후 0C, 13C, 65C, 130C의 네 가지 수준의 전하량을 인가하였다. 이 연구에서는 부식촉진 및 이 과정에서 EIS의 주기적 모니터링을 자동화하여 실험의 효율을 향상시켰다. 이 연구의 실험 결과를 통하여 EIS 주요 특성인자를 활용하여 콘크리트 속 철근의 부식상태를 효과적으로 평가할 수 있음을 확인하였다. 전하이동저항(R_c)값은 전하인가량이 0C에서 13C로 증가함에 따라 급격히 감소하여 대략 10kΩcm^{2}값을 나타내었다. 하지만 부식개시 이후 전하인가량을 13C에서 130C로 증가하였을 때 R_c값의 민감도는 현저히 감소하는 것을 확인하였다. 한편 이중층용량값(C_{dl})값은 전하인가량이 0C에서 130C로 증가함에 따라 대략 50×10^{-6}μF/cm^2 에서 250×10^{-6}μF/cm^{2}수준으로 선형비례관계를 보였다. 이러한 결과는 C_{dl} 모니터링을 통하여 부식물질에 팽창에 따라 유발된 콘크리트 내부 손상의 진전을 효과적으로 평가할 수 있음을 보여준다. 이 연구의 결과는 EIS를 활용하여 콘크리트 속 철근 부식의 확산 및 이에 따른 콘크리트 손상의 실시간 모니터링을 위한 매입형 센서 및 EIS 신호 분석방법의 고도화를 위한 기본 데이터를 제공하는데 의미가 있다.

키워드 : 염해, 콘크리트, 철근 부식, 전기화학임피던스 분광법 모니터링, 비파괴 검사

Funding

This work was supported by the Korea Agency for Infrastructure Technology Advancement(KAIA) grant funded by the Ministry of Land, Infrastructure, and Transport(Grant 21CTAP-C163815-01).

ORCID

Seong-Yeop Woo, https://orcid.org/0000-0003-3951-7018
Je-Kyoung Kim, https://orcid.org/0000-0002-7101-6945
Jurng-Jae Yee, https://orcid.org/0000-0002-4075-4654
Seong-Hoon Kee, https://orcid.org/0000-0002-7743-4881

References

1. Kim HS, Cheong HM, Ahn TS. Determination of critical chloride content of ordinary portland cement concrete by linear polarization Technique. Journal of the Korean Ceramic Society. 2007 Sep;44(9):524-8. https://doi.org/10.4191/KCERS.2007.

44.9.524
2. Kim JK, Kee SH, Yee JH. Corrosion monitoring of reinforcing bars in cement mortar exposed to seawater immersion-and-dry cycles. Journal of the Korea Institute for Structural Maintenance and Inspection. 2018 Jul;22(4):10-8. https://doi.org/10.11112/jksmi.2018.22.4.010
3. Schiessl P. Corrosion of steel in concrete: report of the technical committee 60 CSC, RILEM. New York: Chapman and Hall; 1988. 102 p.
4. M. Schütze. Corrosion and environmental degradation Vol. II, Weinheim: Wiley-VCH Weinheim; 2000. p. 389-436.
5. Kim YS, Lim HK, Kim JJ, Hwang WS, Park YS. Corrosion cost and corrosion map of Korea- Based on the data from 2005 to 2010. Corrosion Science and Technology. 2011 Apr;10(2):52-9.
6. Korea Institute For Structural Maintenance Inspection. Development of Non-Destructive/Real-time Monitoring System on the Corrosion of reinforcing Bar for Durability and Maintenance of Reinforced Concrete Structures. Sejong (Korea): Korea Ministry of Construction and Transportation; 2004. 204 p. Report No.: TRKO200400000932.
7. Montemor MF, Simoes AMP, Salta MM. Effect of fly ash on concrete reinforcement corrosion studies by EIS. Cement and Concrete Composites. 2000 Jun;22(3):175-85. https://doi.org/10.1016/S0958-9465(00)00003-2
8. Nishikata A, Zhu Q, Tada E. Long-term monitoring of atmospheric corrosion at weathering steel bridges by an electrochemical impedance method. Corrosion Science. 2014 Oct;87:80-8. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.06.007
9. Montemor MF, Simoes AMP, Ferreira MGS. Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques. Cement and Concrete Composites. 2003 May-Jul;25(4-5):491-502. https://doi.org/10.1016/S0958-9465(02)00089-6
10. Qiao G, Ou J. Corrosion monitoring of reinforcing steel in cement mortar by EIS and ENA. Electrochimica Acta. 2007 Nov;52(28):8008-19. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.06.070
11. Sanchez M, Gregori J, Alonso C, Garc´ıa-Jareno JJ, Takenouti H, Vicente F. Electrochemical impedance spectroscopy for studying passive layers on steel rebars immersed in alkaline solutions simulating concrete pores. Electrochmica Acta. 2007 Oct;52(27):7634-41. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.02.012
12. Wei J, Fu XX, Dong JH, Ke W. Corrosion evolution of reinforcing steel in concrete under dry/wet cyclic conditions contaminated with chloride. Journal of Material Science and Technology. 2012 Oct;28(10):905-12. https://doi.org/10.1016/S1005-0302(12)60149-2
13. Xiong C, Jiang L, Zhang Y, Chu H, Jiang P. Characterization of sulfate diffusion into cement paste by low frequency impedance spectroscopy. Materials Letters. 2016 Jul;174:234-7. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.03.131
14. Ribeiro DV and Abrantes JCC. Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to monitor the corrosion of reinforced cncrete: A new approach. Construction and Building Materials. 2016 May;111:98-104. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.047
15. Zheng H, Poon CS, Li W. Mechanical study on initial passivation and surface chemistry of steel bars in nano-silica cement pastes. Cement and Concrete Composites. 2020 Sep;112:103661. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103661
16. Park JH and Lee HS. An experimental study of the corrosion behavior evaluation of rebar in concrete by using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) method. Journal of the Korea Institute for Structural Maintenace and Inspection. 2017 Jan;21(1):83-90. https://doi.org/10.11112/jksmi.2017.21.1.083
17. Japan Society of Civil Engineers. Standard Specifications for Concrete Structures-2007. Tokyo (Japan): Japan Society of Civil Engineers; 2010 Dec. 309 p. Report No.: 160-0004.
18. ASTM C876-15 Standard test method for half-cell potentials of uncoated reinforcing steel in concrete. PA (USA): ASTM International; 2015
19. Kim JK, Kee SH, Futalan CM, Yee JJ. Corrosion monitoring of reinforced steel embedded in cement mortar under wet-and-dry cycles by electrochemical impedance spectroscopy. Sensors. 2020 Dec;20(1):199-212. https://doi.org/10.3390/s20010199