

## 콘크리트 구조물의 부식감시용 매설형 기준전극의 전기화학적 안정성에 관한 연구

하태현\*, 배정효, 하윤철, 이현구, 김대경  
한국전기연구원

### Embeddable reference sensors for corrosion monitoring in concrete structures

Tae-Hyun Ha\*, Jeong-Hyo Bae, Yoon-Cheol Ha, Hyun-Goo Lee, Dae-Kyeong Kim  
Korea Electrotechnology Research Institute

**Abstract** - Several sensors are involved in the corrosion monitoring of concrete structures. This paper deals with the monitoring of concrete structures by embeddable reference sensors.  $MnO_2$ , MMO and graphite reference sensors are fabricated in the laboratory as suitable as embeddable type into the concrete structures. Sensors are embedded into the mortars and the performance was studied in the absence and presence of chloride ions. The electrochemical stability of the sensors was carried out for the exposure period of one year. Polarisation behaviour and impedance of the sensors in mortar was carried out in three aqueous solutions namely distilled water, 3% NaCl and natural sea water.

#### 1. 서 론

콘크리트내 철근 부식의 감시 제어에는 안정된 전위를 확실히 측정하는 것이 필요하다. 매설형 기준전극들은 철근 콘크리트 구조물의 장기간 부식감시 및 방식제어에 매우 유용하게 사용되고 있으며, 실험실과 현장 작업간에 데이터 교환에도 적절히 사용되고 있다. 본질적으로 프리스트레스 트 구조물의 경우와 같이 과방식이 미방식만큼 위험할 수 있는 곳에서 정확한 측정은 필수이다. 또한 원격감시분야의 사용이 증가하면서 기준전극은 장기간에 걸쳐 안정된 성능을 내는 것이 요구되고 있다.

기준전극은 단지 전위측정 계기용의 소형으로 개발되었다. 적당한 편위로부터 전위회복은 빨라야 한다. 콘크리트 내에서 기준전극을 사용하는 데는 몇 가지 해결해야 할 문제가 있다. 종래의  $Cu/CuSO_4$  전극은 외부의 콘크리트 표면에 위치하여 쉽게 사용할 수 있다. 그러나 철근과 콘크리트 표면간의 고저항 경로, 접촉 전위와 유동 전위의 존재, 기준전극 텁근처 콘크리트의 시간에 따른 수분의 급속한 변화 그리고 전반적인 비균질 매질과 같은 여러 가지 요인 때문에 중대한 오차가 발생할 수 있다. 결과적으로 표면의 전극이 수[mm] 이동하거나 외부의 콘크리트 표면이 약간 떨어져 나갔을 때 전위값이 100[mV] 초과 변동하는 것은 보통이다.

이상적으로 매설형 전극은 철근 표면에 근접하도록 설치되어야 한다. 매설형 기준전극은 다음 조건들을 따라야 한다. 즉 안정되어야하고, 콘크리트 내의 화학적 열적 변화에 불변해야하며, 기후 조건에 내력이 있어야 하며, 최소한의 분극과 히스테리시스 효과에 적은 전류를 통과하는 능력을 가지며, 장기간의 성능을 발휘하며, 비용 효과가 있어야 하며 환경적으로 안전한 제조과정으로 만들어져야 한다. 최근에 콘크리트 구조물의 부식 감시 및 내구성 평가에서 센서의 역할에 대하여 검토되었다[1]. 철근 콘크리트 구조물과 함께 사용되는 기준전극은 여러 저자에 의해 보고되었다[2-5]. 포화카로멜 기준전극(SCE)은 알칼리 환경에서 호환성이 있고 사용하기 쉽기 때문에 모든 실험실 연구에 사용되었다. 염화은 기준전극( $Ag/AgCl$ )은 철근의 전위를

측정하기 위하여 콘크리트 구조물 내에 주로 사용되지만 추운 조건하의 안정성과 장기간 성능에는 아직 문제가 있다 [6-8]. 이산화망간은 pH와 습도 센서로써 시도해왔다[9-11]. 각각의 기준전극은 특별하게 현장에서 사용될 때 고유한 장단점을 가진다. 현 조사의 목적은 염화물의 존재 여부와 함께 모르타르 내에 매설된 기준전극의 성능 특성을 체계적으로 연구하는 것이다.

#### 2. 실험

##### 2.1 기준전극

콘크리트 구조물용 매설형 기준전극으로써 이산화망간 ( $MnO_2$ ), 금속-금속산화물(MMO) 및 흑연(Graphite)을 사용하였다. 흑연봉은 상용 제품을 사용하였다. 금속-금속산화물(MMO) 전극은 철근 콘크리트 전기방식에서 불용성 양극으로 생산되고 있으며, 표면은 귀금속 혼합금속산화물로 처리되어 있다. 코팅은 주로 루테늄(Ru)과 아리듐(Ir)으로 구성되고, 소량의 탄탈(Ta)과 규소(Si)이 포함된다.  $MnO_2$  전극은 3부분 즉 바닥층에 다공질 수화 시멘트 풀, 중간층에 전도성 알칼리 슬러리 그리고 상층에 분말  $MnO_2$ 로 구성하고, 전체 조립은 플라스틱 용기 안에 넣고 연결하였다.

모든 기준 전극들은 콘크리트 구조물에 매설하기에 적당하도록 실험실에서 제작하였다. 제작한 콘크리트 구조물용 매설형  $MnO_2$  기준전극의 외형은 그림 1과 같다. 주변 콘크리트와의 전기적인 접촉은 수화 시멘트 풀로 구성된 하부를 통하여 이루어진다. 상부는 애폭시로 밀봉하고 연결부를 만들었다.

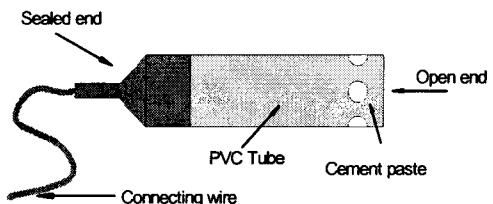


그림 1 콘크리트용 매설형  $MnO_2$  기준전극의 외형

##### 2.2 공시체 재료

보통 포틀랜드 시멘트(OPC)는 KS L 5201-1989에 따라 제작하였다. OPC의 성분은  $CaO$  63.8,  $SiO_2$  21.8,  $Al_2O_3$  5.1,  $Fe_2O_3$  3.0,  $MgO$  1.7,  $SO_3$ , LOI 0.8 및 기타 0.1[wt%]로 구성된다. 천연 경량 풀재는 중류수로 충분히 세척하고 건조 시켰다. 해수는 진해의 바닷물을 사용하였다.

## 2.3 실험 방법

### 2.3.1 전위-시간 거동

원통형의 모르타르 시료는 높이 15[cm], 직경 5.5[cm]의 거푸집을 이용하여 제작하고, 거푸집 내에 직경 12[mm]의 이형 철근을 기준전극과 함께 매설하였다. 모르타르 공시체는 1:3으로 혼합하고 물-시멘트 비는 0.45로 하여 기계적인 진동을 가하면서 반죽하였다. 24시간 경과 후 모르타르 공시체의 거푸집을 떼어내고 28일 동안 중류수에 담가 놓고 양생시켰다. 공시체는 시멘트의 중량대비 0[%]와 3[%]의 염화물을 포함하도록 각각 제작하였다. 모든 공시체는 실험하는 동안 실험실 내에서 노출시켰다. 내부 기준전극과 관련된 전위 측정은 외부에서 포화카로멜 전극(SCE)을 이용하여 동시에 전위를 측정하면서 1년 동안 노출실험으로 수행하였다.

### 2.3.2 분극 거동

기준전극은 물-시멘트 비 0.45를 이용하여 제작된 높이 15[cm], 직경 5.5[cm]의 원통형 모르타르 공시체내에 매설하였다. 동전위 분극 거동 특성은 3가지 수용액 즉 중류수, 3[%] NaCl 그리고 천연 해수에서 수행하였다. 모르타르에 매설된 기준전극은 Working electrode로써 작용하도록 하고, Count electrode는 구멍을 뚫은 원통형 스테인레스 판을 사용하였으며, 외부의 기준전극으로는 포화카로멜 전극을 사용하였다. 분극 거동은 주위온도  $25\pm1[^\circ\text{C}]$ 에서 Gamry사의 장비를 이용하여 측정하였다.

### 2.3.3 임피던스 거동

제작된 모르타르 공시체에 대하여 기준전극의 임피던스 거동 측정은 각각의 수용액에서 유사한 방법으로 진행하였다. 개로전위(OCP)가 안정된 값에 도달할 때까지 일정한 시간 간격을 주고, 임피던스 측정은 주위온도  $25\pm1[^\circ\text{C}]$ 에서 Frequency Response Analyzer(Solartron 1255-B)와 컴퓨터에 연결된 Multistat electrochemical measurement unit(Solartron 1480) 장비를 이용하여 수행하였다. 임피던스의 실수부( $Z'$ )와 허수부( $-Z''$ )는 100,000~0.01[Hz]의 주파수 범위에서  $Z'$  대  $-Z''$ 의 그래프를 그렸다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 전기화학적 안정성

그림 2는 1년의 노출 기간 동안 염화물이 없는 모르타르에 매설된 기준전극에 대한 철근의 전위[mV]-시간[개월] 거동의 측정 결과를 나타낸 것이다.

그림 2에서 보는 바와 같이  $\text{MnO}_2$  기준전극으로 측정한 전위는 1년의 노출기간동안 일정한 특성을 나타내고 있으며, MMO는 초기 2개월 동안은 전위를 안정시키고 그 후의 노출기간 동안은 안정된 전위를 나타내고 있다. 반면에 흑연(Graphite)은 전 기간 동안 변동되는 전위값을 나타내고 있다.

그림 3은 염화물이 포함된 모르타르에 대한 전위-시간 거동 특성을 나타내고 있다.

그림 3에서 보는 바와 같이 염화물의 추가는 1년의 노출 기간동안 별다른 영향을 미치지 않았다. 이것은 모르타르에 매설된 3가지 모든 기준전극에서 관찰되었다.

한 가지 흥미로운 것은 포화카로멜 전극에 의한 외부 전극으로 측정한 전위는 0[%]와 3[%]의 염화물이 포함된 모르타르에서도 유사한 거동을 나타내고 있다는 것이다.

### 3.2 동전위 분극 거동

모르타르에 매설된 기준전극의 분극 거동은 중류수, 3[%] NaCl 및 천연 해수에서 측정하였다. 그림 4에서 그림 6은 대표적인 그래프를 나타낸 것이다.

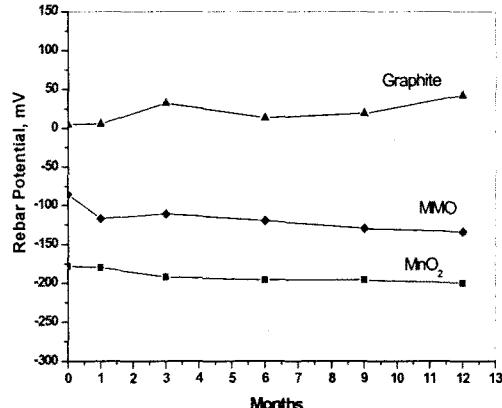


그림 2 모르타르에 매설된 기준전극의 전위-시간 거동 특성

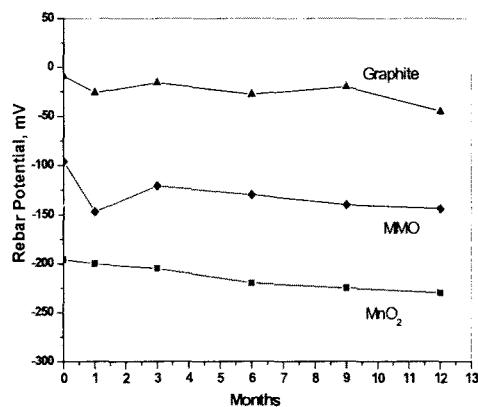


그림 3 염화물이 포함된 모르타르에 매설된 기준전극의 전위-시간 거동 특성

그림에서 보는 바와 같이 흑연 전극은 3가지 모든 용액에서 거의 유사한 거동을 나타내고 있다. MMO는 3가지 모든 용액에서 양극 방향으로 안정된 부동태 영역을 나타내고 있다. 이들 전극 중  $\text{MnO}_2$  전극은  $n\text{A}$ 에서  $\mu\text{A}$  차수의 아주 무시할 수 있는 전류를 나타내며, 최소한의 분극으로 적은 전류를 흘리는 능력을 가리키고 있다. 음극이나 양극 분극 과정 중에서 주의할 만한 큰 변동은 없었다. 부가적으로 안정된 전위의 부동태 영역은 양극 방향에서 관찰되었다. 또한 염화물이 함유되더라도 양극 방향에서는 어떤 영향도 미치지 않았다. 3[%] NaCl과 천연 해수에서도 전위-전류의 값은 잘 일치하였다.

### 3.3 교류 임피던스 거동

기준전극이 매설된 모르타르 공시체에 대한 대표적인 Nyquist 선도는 그림 7에서 그림 9와 같다. 모든 기준전극에서 일그러진 반원이 기록되었으며, 저주파 영역에서는 Warburg 특성이 나타났다. 중류수에서 얻어진 임피던스 거동은 다른 수용액에서 얻어진 형상과 크기와 유사하였다.

고주파 한계 영역에서의 임피던스 값은 사용된 실험 수용액의 전도도와 모르타르의 크기로부터 예측되는 값과 잘 일치하였다. 고주파 영역에서의 반원은 용액별로 큰 변동은 없었다. 저주파 영역에서의 용답 특성은 일정한 위상각에 지배되며, 다른 어드미턴스 요소는 없음을 명백히 알 수 있다.

모르타르에 매설된  $\text{MnO}_2$ , MMO 및 Graphite 기준전극의

임피던스 거동은 모든 3가지 수용액에서 유사함을 알 수 있으며, 이것은 이미 동전위 분극 거동에서 관찰되었다.

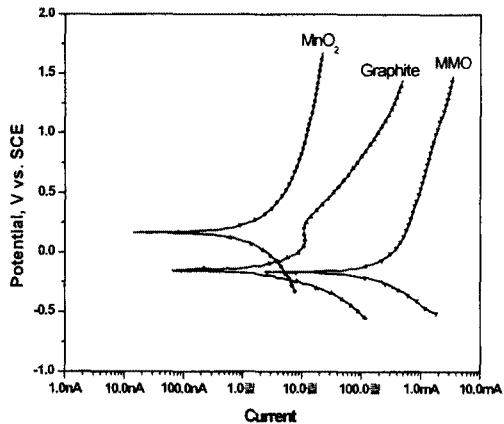


그림 4 OPC 모르타르에 매설된 기준전극의 동전위 분극 거동(종류수)

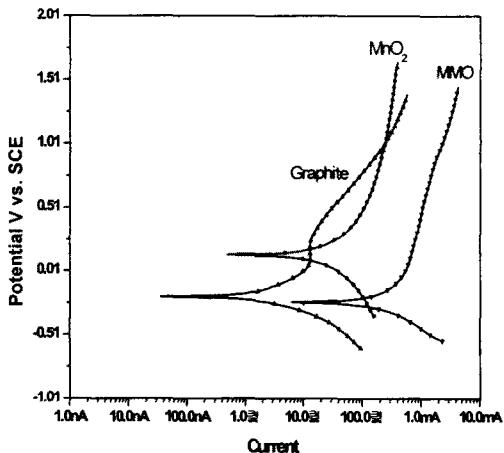


그림 5 OPC 모르타르에 매설된 기준전극의 동전위 분극 거동(3[%] NaCl)

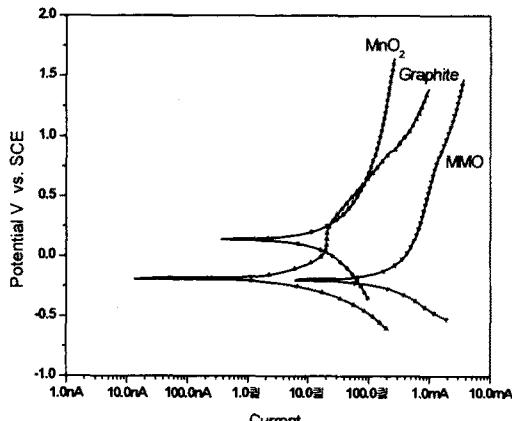


그림 6 OPC 모르타르에 매설된 기준전극의 동전위 분극 거동(천연 해수)

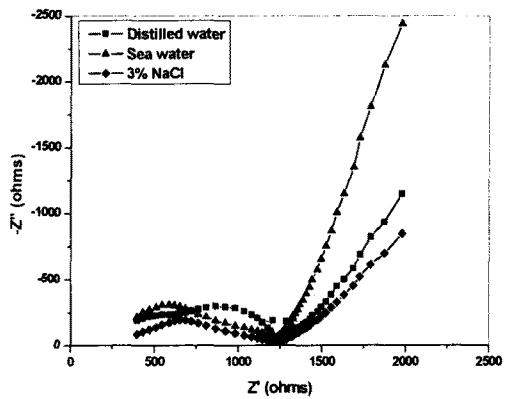


그림 7 모르타르에 매설된 Graphite 전극의 임피던스 거동 특성

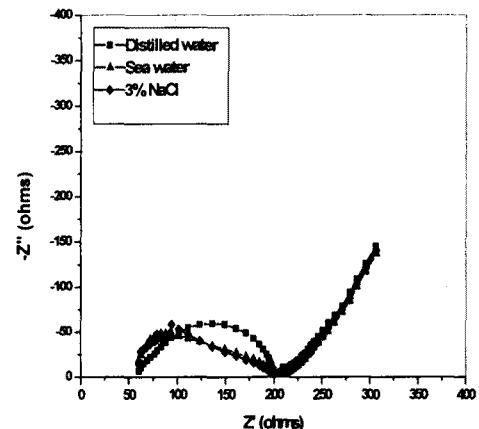


그림 8 모르타르에 매설된 MMO 전극의 임피던스 거동 특성

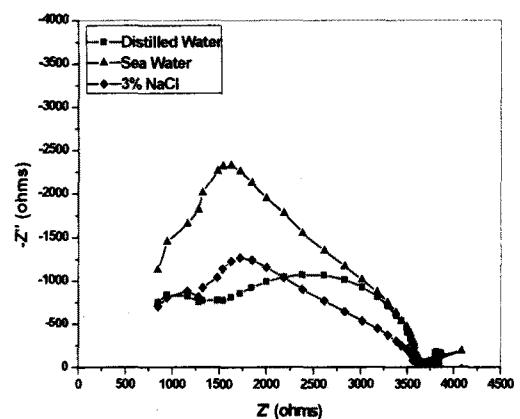


그림 9 모르타르에 매설된 MnO2 전극의 임피던스 거동 특성

Graphite 전극의 경우 전위값은 부분적으로 콘크리트 내의 산소 레벨에 따라 달라진다. 장기간 노출에 있어서 규질의 콘크리트는 주위의 환경 변화에 의하여 콘크리트가 반복적으로 젖고 건조되는 과정 때문에 영향을 받는다. 이것

은 철근의 전위를 연속적으로 변동하게 한다.

MMO 전극의 전위 안정도는 수용액 내에서 이리듐-물 시스템에 따라 달라진다고 예상된다. 이리듐-H<sub>2</sub>O의 Pourbaix도에서, 전극표면에서 이리듐 산화물사이의 평형상태에 의하여 수용액 내의 MMO 전극 전위의 pH 의존은 식(1)과 같은 반응에 따른다.



MnO<sub>2</sub> 전극의 안정성은 다음의 이유에 기인한다. MnO<sub>2</sub>의 반전지 전위는 이산화망간의 환원상태의 복합함수이다. 그러나 전위는 MnO<sub>2</sub>/MnO<sub>3</sub> 평형전위에 의하여 결정된다. MnO<sub>2</sub> 전극에서 중간층은 통상 간극수의 pH에 상응하는 pH 13.5의 슬리리가 있어서 주변의 콘크리트와 화학적 평형을 이를 것이다. 항상 염화물로 둘러싸여 있는 Ag/AgCl 전극과 비교하였을 때 MnO<sub>2</sub> 전극은 염화물이 없다는 것이 최대 장점이다.

MnO<sub>2</sub>와 콘크리트 환경과의 전해질 접촉은 바닥층을 통해 이루어진다. 바닥층은 다른 전극들과 달리 전극을 잘 보호하는 시멘트 풀의 확산막이 있으므로 콘크리트와 잘 결합되게 하여 전극과 콘크리트 환경사이에 중요한 인터페이스 역할을 한다. 인터페이스 양단의 액간 접촉 전위는 바닥층 마개와 전지 내부의 pH가 거의 같기 때문에 아주 작다. 이것은 기준전극으로 현장에서 사용된다면 마개와 콘크리트간의 인터페이스에서 어떠한 접촉전위도 발생시키지 않을 것으로 기대된다.

매설형 MnO<sub>2</sub>의 또다른 장점은 염화물과 황산염과 같은 위해요소가 없다는 것이다.

양호한 성능의 MMO와 우수한 성능의 MnO<sub>2</sub>는 콘크리트 구조물의 부식 감시를 위한 매설형 기준전극으로써 신뢰할 수 있다고 본다. 염화물의 존재 유무와 함께 여러 가지 기준전극에 의하여 유지되는 전위의 안정성은 MnO<sub>2</sub> > MMO > Graphite 순으로 높다.

실험 결과 MMO는 물리적으로 강하고 요구되는 전기화학적 분극 특성을 가지는 센서의 재료로 선택하고, MnO<sub>2</sub>는 콘크리트용 기준전극으로 사용하고, Graphite는 시스템의 상대전위를 측정하는 용도로 사용하면 좋을 것이라고 판단된다.

향후는 매설형 기준전극과 함께 철근의 부식률을 비교하기 위하여 철근이 충분히 부식한 경우에 대하여 실험을 계속 할 예정이다.

#### 4. 결 론

현재의 연구로부터 다음의 결론을 얻었다.

- (1) MnO<sub>2</sub> 전극은 모르타르 내에서 더 안정되어 신뢰할 만한 전극으로 보인다.
- (2) MMO 전극은 모르타르에 대하여 더 좋은 성능을 보인다.
- (3) Graphite 전극은 덜 안정되며 콘크리트의 환경 변화에 더 민감하다. Graphite 전극은 단기간 모니터링 용용분야에 사용할 수 있다.
- (4) 모르타르 내에 매설된 3가지 모든 전극에서 상당히 낮은 분극전류는 주목할 만하다.
- (5) 모든 전극에서 염화물의 침가는 1년의 노출기간동안 전극의 성능에 어떠한 영향도 미치지 않았다.

#### [참 고 문 헌]

- [1] T.H. Ha, S. Muralidharan, J.H. Bae, Y.C. Ha, H.G. Lee, K.W. Park and D.K. Kim, "Role of Sensors in Corrosion Monitoring and Durability Assessment in Concrete Structures: the State of the Art", Sensors and Materials, vol. 16, no. 3, pp. 133-158, 2004.
- [2] H. Arup and B. Sorenson, "A new embeddable reference electrode for use in concrete", Corrosion/92, Paper No.208,

(Houston, TX. NACE 1992), 1992.

- [3] J.E. Bennett and T.A. Mitchell, "Reference electrodes for use with reinforced concrete structures", Corrosion/92, Paper No. 191, (Houston, TX. NACE 1992), 1992.
- [4] NACE Technical Committee, "Use of reference electrodes for atmospherically exposed reinforced concrete structures", NACE Technical Committee Report 11100, March 2000.
- [5] W.J. McCarter and O. Vennesland, "Sensor systems for use in reinforced concrete structures", Construction and Building Materials, vol. 18, no. 6, pp. 351-358, 2004.
- [6] F.J. Ansuini and J.R. Dimond, "Long-term field tests of reference electrodes for concrete ten year results", Corrosion-2001, Paper No. 01296, 2001.
- [7] M.A. Climent-Llorca, E. Viqueira-Perez and M.M. Lopez-Atalaya, "Embeddable Ag/AgCl sensors for in-situ monitoring chloride contents in concrete", Cement and Concrete Research, vol. 26, no. 8, pp. 1157-1161, 1996.
- [8] T. Villela, A. Souza and H. Abdel-Rehim, "Silver/silver chloride and mercury/mercurous sulfate standards electrodes confiability", Corrosion, vol. 60, no. 4, pp. 342-345, 2004.
- [9] Z. Rogulski, H. Siwek, I. Paleska and A. Czerwinski, "Electrochemical behavior of manganese dioxide on a gold electrode", J. Electroanal. Chemistry, vol. 543, no. 2, pp. 175-185, 2003.
- [10] L. Telli, B. Brahim and A. Hammouche, "Study of a pH sensor with MnO<sub>2</sub> and montmorillonite-based solid-state internal reference", Solid State Ionics., vol. 128, no. 1-4, pp. 255-259, 2000.
- [11] C.N. Xu, K. Miyazaki and T. Watanabe, "Humidity sensors using manganese oxides", Sensors and Actuators B, vol. 46, no. 2, pp. 87-96, 1998.