

## EIS를 이용한 콘크리트 내부 철근의 부식거동평가에 관한 실험적 연구

박장현<sup>1</sup>, 이한승<sup>2\*</sup>

# An Experimental Study of the Corrosion Behavior Evaluation of Rebar in Concrete by Using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Method

Jang-Hyun Park<sup>1</sup>, Han-Seung Lee<sup>2\*</sup>

**Abstract:** The corrosion behavior of a rebar in concrete according to the amount of NaCl and LiNO<sub>2</sub> was observed by using Electrochemical Impedance Spectroscopy. The corrosion was accelerated in a short time by using dry/wet cycles method, which is one of the corrosion acceleration methods, and though the value of measured impedance, equivalent circuit can be introduced. It was confirmed that the passive film of a embedded rebar in concrete with NaCl was broken quickly, and when 0.6M LiNO<sub>2</sub> was added, the velocity of ongoing corrosion was declined considerably compared to the amount of NaCl. However, when 1.2M LiNO<sub>2</sub> was added, it was confirmed that the passive film was not broken and its performance remained, compared to the amount of NaCl.

**Keywords:** Electrochemical impedance spectroscopy, Corrosion behavior, Rebar, Concrete, Equivalent circuit, Polarization resistance

## 1. 서 론

산업사회의 급격한 발전과 함께 철근 콘크리트 구조물의 사용빈도는 여전히 증가하고 있는 추세이다. 철근콘크리트는 인장강도에 약한 콘크리트를 철근으로 보완하고, 부식문제를 갖고 있는 철근을 콘크리트가 보호하는 우수한 복합체이다. 그러나 콘크리트의 보호에도 불구하고 철근의 부식은 콘크리트 내부에서도 진행되며, 부식을 진행시키는 주된 요인으로서 염소이온(Cl<sup>-</sup>)의 침투가 있다(Everett and Treapaway, 1980; Page and Treapaway, 1982). 콘크리트에 매립되는 철근은 초기부터 강알칼리성의 환경(pH 12.5 이상)을 제공하는 시멘트의 영향으로 표면에 부동태 피막을 형성하며, 이 부동태피막에 의해 부식으로부터 보호받게 된다(Kim et al., 1997; Kang et al., 1998).

하지만 최근 강자갈, 강모래 등의 천연골재의 고갈로 인하여 바다모래, 부순 자갈 등의 사용이 증가하고 있다. 특히 해사에는 염화나트륨(NaCl), 염화마그네슘(MgCl<sub>2</sub>)과 같은 염

화물이 존재하고 있으며, 콘크리트에 이와 같은 염화물이 도입되는 경우 염소 이온량의 증가와 더불어 철근 표면을 감싸고 있는 부동태 피막이 부분적으로 파괴되어 철근표면의 전위가 불균일하게 되고, 전기화학적 반응에 의한 전류 흐름이 발생하고 철근이 부식하게 된다(Bloomfield, 1997; Moon and Kim, 1988).

철근의 부식이 진행되면 부식생성물로 인해 철근의 체적이 증가하며 구조물의 균열을 발생시키고, 이러한 균열을 통하여 공급되는 여러 부식요소들에 의해 부식은 더욱 가속된다. 이러한 철근의 부식현상에 대한 이해와 측정 방법 및 방식에 대한 연구는 세계적으로 오랜 기간 수행되어 왔으며, 전기화학학을 이용하는 측정방법으로는 자연전위법, 선형 분극저항법, 전기화학적 임피던스 분광법등이 있다. 전기화학적 임피던스 분광법은 정량적인 부식량의 계산이 가능하고 철근의 부식거동을 지속적으로 관찰 가능한 연구방법으로, 전기화학적 임피던스 분광법을 이용한 연구가 세계적으로 진행되고 있다(Kim et al., 1997; Sanchez et al., 2007; Wei et al., 2012).

본 연구에서는 철근부식거동을 관찰하고 이해하기 위한 기초연구로서, 전기화학적 임피던스 분광법(Electrochemical Impedance Spectroscopy, 이하 EIS)을 이용하여 염화물 및 방청제가 첨가된 콘크리트에 매립된 철근의 전기화학적 부식거동을 관찰하고, 첨가된 염화물과 방청제의 첨가량에 따른 철근의 부식상태를 비교 평가하고자 하였다. 콘크리트에 매립

<sup>1</sup>학생회원, 한양대학교 대학원 건축시스템공학과 석사과정

<sup>2</sup>정회원, 한양대학교 ERICA 건축학부 교수, 공학박사, 교신저자

\*Corresponding author: ercleehs@hanyang.ac.kr

School of Architecture and Architectural Engineering, Hanyang University, Ansan, 15588, Korea

•본 논문에 대한 토의를 2017년 2월 1일까지 학회로 보내주시면 2017년 3월호에 토론결과를 게재하겠습니다.

된 철근의 전기화학적 특성을 빠른 시간 내에 알아보기 위하여 시험체에 부식가속을 실시하고, 부식가속 진행시간에 따른 임피던스의 특성의 변화를 지속적으로 측정하였다. 본 연구를 통해 부식가속 시간에 따른 콘크리트에 매립된 철근의 임피던스의 변화를 살펴보고, 결과에 따른 등가회로(Equivalent Circuit)를 설계함으로써 콘크리트에 첨가된 염화물과 방청제의 첨가량에 따른 철근의 전기화학적 부식거동의 변화를 비교평가 하였다.

## 2. 이론적 배경

전기화학적 임피던스 분광법은 선형 분극저항법의 직류(DC)분극 대신 10 kHz~10 mHz범위의 교류(AC)전압을 인가하여 다양한 주파수(Frequency)영역에서 전극의 응답특성을 알아보는 방법이다. 보통 작업 전극(Working electrode)과 상대 전극(Counter electrode), 그리고 기준 전극(Reference electrode)의 3전극시스템을 가지며, 교류주파수를 변화시키며 전극에 인가하게 되면 전극 및 전극 계면에서의 변화가 일어나게 되고, 이 변화는 임피던스 및 상변화 등으로 나타난다. 이로부터 철근의 부식에 관계되는 확산 및 전극반응속도 등의 유용한 정보가 구해지는데, 고주파수 영역에서는 전극의 반응속도를, 저주파수 영역에서는 물질 확산 및 이동에 관한 정보를 얻을 수 있다(Walter, 1986; Kim et al., 1997).

임피던스는 Fig. 1과 같이 저항(resistance)을 나타내는 실수 부분( $Z'$ )과 전하량(capacitive) 혹은 인덕티브(inductive)를 나타내는 허수부분( $Z''$ )으로 표현되고, 전극의 응답특성에 따라 다양하게 구성이 가능하며 이를 이용하여 등가회로(equivalent circuit)로 나타낼 수 있다. 따라서 EIS를 이용하는 경우 콘크리트의 높은 비저항으로 인한 측정의 어려움을 극복하고, 등가회로를 통한 부식반응 메커니즘을 이해할 수 있다(Walter, 1986; Wei et al., 2012).

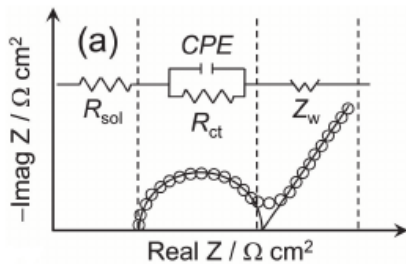


Fig. 1 Electrochemical equivalent circuit and Nyquist plot

## 3. 실험개요

### 3.1 사용재료

시멘트는 시중에서 구입한 S사의 1종 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였으며, 화학적 성질은 Table 1과 같다. 굵은골재는 국내에서 생산된 파쇄석을 사용하였으며, 잔골재는 국내에서 생산된 세척사를 사용하였다. 화학 혼화제는 국내 D사의 폴리카르본산계 S.P제를 사용하였으며, 첨가되는 염화물은 NaCl을, 방청제로는 LiNO<sub>2</sub>를 사용하였다.

콘크리트에 매립되는 철근은 KS D 3504의 D13철근(SD 400)을 보관하고 있던 것으로, 보관 시 생성된 약간의 부식생성물을 제거하기 위해 sand paper를 이용하여 표면을 연마하였으며, 아세톤으로 깨끗이 세척한 후 노출면적을 제외한 부분은 에폭시를 도포하여 코팅하였다.

### 3.2 실험방법

#### 3.2.1 시험체

염화물과 방청제가 첨가된 콘크리트에 매립된 철근의 부식거동을 평가하기 위하여 시험체를 염화물 및 방청제의 첨가수준에 따라 4종류로 나누어 제작하였으며, 시험체의 콘크리트 배합비와 염화물 및 방청제의 첨가수준을 Table 2와 3에 나타내었다. 염화물이 첨가되지 않은 콘크리트와 염화물이 1.2 kg/m<sup>3</sup> 첨가된 콘크리트로 구분하였으며, 염화물이 첨가된 콘크리트는 LiNO<sub>2</sub>를 염화물 첨가량에 대하여 0M, 0.6M, 1.2M의 비율

Table 1 Chemical composition of Cement

Chemical composition (%)						LOI
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	
19.29	5.16	2.87	61.68	4.17	2.53	2.49

Table 2 Mix proportion of concrete

W/C	Unit weight : kg/m <sup>3</sup>				
	W	C	G	S	S.P
50%	172	344	941	711	1.03

Table 3 Amount of NaCl and LiNO<sub>2</sub>

No.	Specimen Name	NaCl (kg/m <sup>3</sup> )	LiNO <sub>2</sub>	
			Molar ratio (NO <sub>2</sub> /Cl)	Addition (kg/m <sup>3</sup> )
1	Normal	0.0	0.0	0.0
2	C12		0.0	0.0
3	C12-N6	1.2	0.6	4.3
4	C12-N12		1.2	8.6

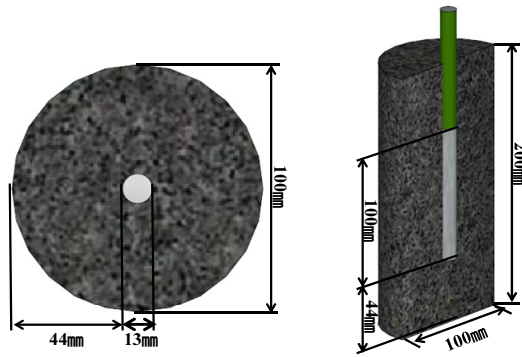


Fig. 2 Schematic diagram of specimen

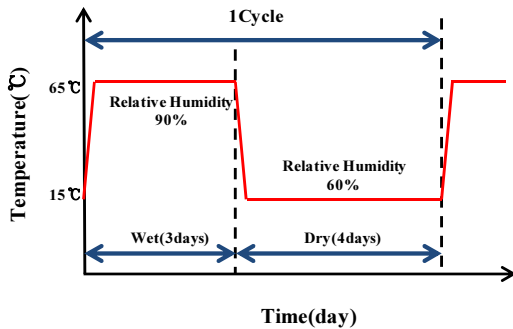


Fig. 3 Cycle of Corrosion acceleration

로 구분하여 첨가하였다.

직경 100 mm 높이 200 mm의 원형몰드에 배합한 콘크리트를 타설하고, D13 철근을 몰드의 중심부에 배치한 후에 몰드 바닥에서 44 mm상단지점까지 철근을 내린 후 다짐하여 철근의 피복두께를 확보해주었으며 제작된 시험체의 모습을 Fig. 2에 나타내었다. 시험체는 몰드에 타설 후 24시간 뒤 탈형하여 온도 20°C, 상대습도 60%의 환경에서 28일간 양생하였다.

### 3.2.2 철근콘크리트 촉진부식 시험방법

콘크리트에 매립된 철근의 부식가속을 위해 철근콘크리트 촉진부식 시험방법중 하나인 건습반복법 (KS F 2099-2)에 따라 항온항습조를 이용하여 습윤기간(온도 65°C 상대습도 90%)을 3일간 유지하고 건조기간(온도 15°C 상대습도 60%)을 4일 유지하는 것을 1주기로 하였다. 1주기 완료시마다 시험체를 NaCl 3.5 wt%의 수용액에 24시간 침지하여 평형전위를 안정시킨 후 시험체별 임피던스의 측정을 실시하였으며, 실험종료 후 다시 촉진부식을 실시하였다.

### 3.2.3 EIS 실험 방법

본 실험에서 사용된 EIS 실험기구는 Metrohm Autolab사의 Potentio-stat (PGSTAT302N)을 이용하였으며 철근을 작업 전극(WE), SUS304를 상대 전극(CE), Ag/AgCl을 기준 전극

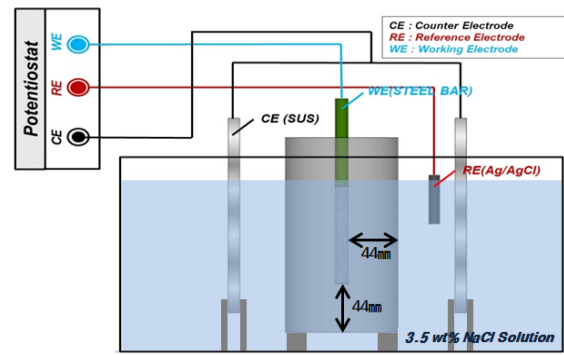


Fig. 4 Schematic diagram of EIS Experiment

Table 4 Experimental overview of EIS experiment

Frequency range	$10^5 \sim 10^{-1}$ Hz
Specimen Size	$\varnothing 100 \times 200$ mm <sup>2</sup>
Cover concrete	44 mm
WE	$\varnothing 13$ mm rebar (SD400)
RE	SUS 304
CE	Ag/AgCl

(RE)으로 사용하여 3전극시스템을 구성하여 실험을 진행하였다. 또한 부식가속을 1주기 진행 할 때 마다 1회씩 25°C의 환경에서 NaCl 3.5 wt% 수용액에 침지한 상태로 EIS 실험을 실시하였으며, 실험에 대한 간략한 개요를 Fig. 4와 Table 4에 나타내었다. EIS 실험은 우선 전극이 평형전위(Open Circuit)에서 안정이 되도록 NaCl 3.5 wt% 수용액에 침지 후 24시간을 기다린 후에 Potentio-stat을 이용하여  $10^{-1}$  Hz~ $10^5$  Hz의 범위로 AC 전압을 인가하였다. 그리고 실험결과 분석을 위하여 Metrohm Autolab사의 Nova software를 사용 하였다.

## 4. 실험결과 및 고찰

### 4.1 부식가속시간에 따른 평형전위의 변화

철근과 같은 금속성 물질은 각각의 평형전위를 가지고 있다. 이러한 평형전위는 기준전극에 대하여 음의 값으로 큰 값을 가질수록 이온화하기 쉬운 상태임을 나타낸다. 이러한 현상은 금속의 부식유무를 판단하는데 있어 유용한 방법으로 알려져 있으며(Nam et al., 1998), 철근이 콘크리트 내에서 갖는 평형전위를 측정하여 시험체별 철근의 부식상태를 확인하였다. 시험체별 콘크리트에 매립된 철근의 평형전위(Open Circuit Potential, 이하 OCP)의 부식가속 시간에 따른 변화를 Fig. 5에 나타내었다.

염화물이 1.2 kg/m<sup>3</sup> 첨가된 콘크리트의 경우 OCP가 -0.25 V

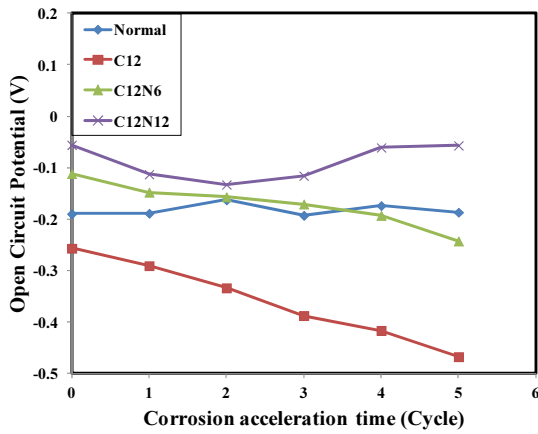


Fig. 5 Variation of OCP with corrosion acceleration cycle

에서 부식가속이 진행될수록 음의 방향으로 증가하는 것을 확인하였다. 이는 ASTM C876에 명시되어 있는 OCP가  $-0.35\text{ V}$  이하일 경우, 약 95% 이상 부식의 가능성이 있다는 기준을 참고 하였을 때, 철근의 부식이 활발하게 진행되고 있다고 판단할 수 있다. 하지만 염화물이 첨가되지 않은 콘크리트의 경우 OCP가 부식가속전과 비교하여 크게 변하기 않았으며,  $-0.2\text{ V} \sim -0.15\text{ V}$ 의 범위에서 안정하게 유지되는 것을 확인하였다.

염화물  $1.2\text{ kg/m}^3$ 과  $\text{LiNO}_2 0.6\text{M}$ 이 함께 첨가된 콘크리트의 경우, OCP가  $-0.1\text{ V}$ 에서 부식가속이 진행될수록  $-0.24\text{ V}$ 까지 음의 방향으로 증가하였으나, 증가속도가 염화물  $1.2\text{ kg/m}^3$  첨가된 콘크리트에 비해 매우 느린 것을 확인할 수 있었다. 이는 콘크리트의 강알칼리성에 의해 철근표면에 생성된 부동태 피막이 점차적으로 파괴되고 있지만,  $\text{LiNO}_2$ 의 영향으로 염화물  $1.2\text{ kg/m}^3$ 이 첨가된 콘크리트에 비해 그 파괴속도가 느린 것으로 사료된다. 또한 염화물  $1.2\text{ kg/m}^3$ 과  $\text{LiNO}_2 1.2\text{M}$ 이 첨가된 콘크리트의 경우 OCP가  $-0.05\text{ V} \sim -0.1\text{ V}$ 의 범위에서 안정하게 유지되는 것을 확인하였다. 이는 철근표면에 콘크리트의 강알칼리성에 의한 부동태 피막이 형성되었고 기능이 유지되고 있는 것으로 판단되며  $\text{LiNO}_2$ 가  $1.2\text{M}$  이상 첨가되는 경우 염화물에 의한 부동태 피막의 파괴를 보호하는 것으로 사료된다.

#### 4.2 콘크리트에 매립된 철근의 부식과 임피던스의 관계

철근과 콘크리트사이 존재하는 계면에서의 물리적 성질과 임피던스의 관계를 살펴보면, 철근과 콘크리트 계면에서 얻어지는 임피던스 성분은 많은 물리적 의미를 지니고 있음을 확인할 수 있다. 철근의 부식이 일어나지 않는 경우, 시멘트 세공부분에서의 부식 생성물은 존재하지 않으며, 얻어지는 Nyquist plot에서 한 개의 half circle을 관찰할 수 있다. 또한 부동태 피막 및 시멘트 세공을 통한 확산 현상을 나타내는 직

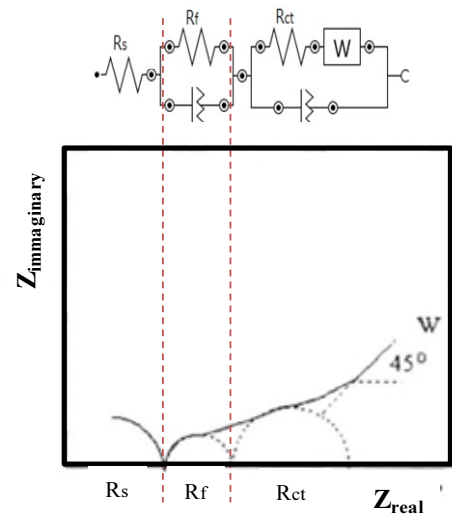


Fig. 6 Equivalent Circuit and Nyquist plot of rebar in concrete (corrosion)

선영역(Warburg Impedance)이 나타난다. 그러나 철근의 부식이 일어나기 시작하는 경우에는 부식 생성물은 시멘트 반죽과 반응을 시작하여 Nyquist plot에서 두 개의 half circle과 부식생성물에 의한 확산 현상을 나타내는 직선영역을 관찰할 수 있다(Hacham et al., 1992; Kang et al., 1998).

염소에 의해 초기 부동태 피막의 파괴가 일어난 후 철근 부식영역에서는 철근 표면에 형성되어 있는 부동태 피막의 성능이 저하되어 기능을 하지 못하게 되며, 이로 인한 부동태 피막에 구멍이 생기기 시작한다. 이러한 반응이 시작되는 부식 초기에는 부식 생성물층이 불균일하게 나타나는데 이는 부동태 피막이 철근 표면에 일부분만 존재하는 것을 의미하며, 부식반응이 계속 진행될수록 부동태 피막의 면적은 감소하여 철근 표면은 두꺼운 층의 부식 생성물 층을 가지게 된다(Hachani and Triki, 1996; Kang et al., 1998; Wei et al., 2011).

#### 4.3 부식가속 시간에 따른 철근 계면에서의 등가회로 (Equivalent Circuit)의 변화

Fig. 7~10에 부식가속시간에 따른 모든 시험체에 매립된 철근의 Nyquist plot의 변화를 나타내었다. 염화물과 방청제가 모두 첨가되지 않은 콘크리트에 매립된 철근의 경우, 부식가속 시작 2주기까지 임피던스가 증가하는 모습을 보이다가, 부식가속 3주기 이후부터 임피던스가 점차 감소하고 확산현상을 나타내는 직선구간도 관찰할 수 없었다. 하지만 임피던스의 감소속도가 빠르지 않고 5주기 이후의 임피던스가 부식가속 이전과 유사한 임피던스를 나타내었다. 이를 통하여 철근 표면에 생성되었던 부동태 피막이 파괴되기 시작했음을 확인하였지만 파괴되는 속도가 빠르지 않고, 부식 초기단계에 머

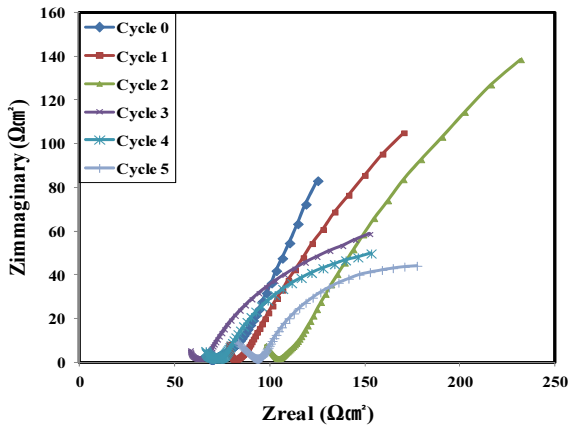


Fig. 7 Nyquist plot of rebar in Normal concrete for cycle 0~5

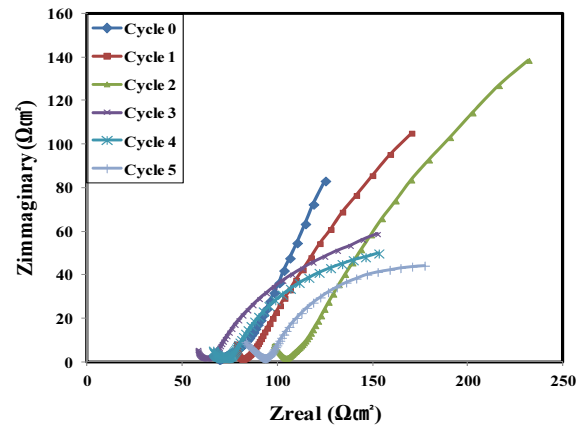


Fig. 9 Nyquist plot of rebar in C12-N6 concrete for cycle 0~5

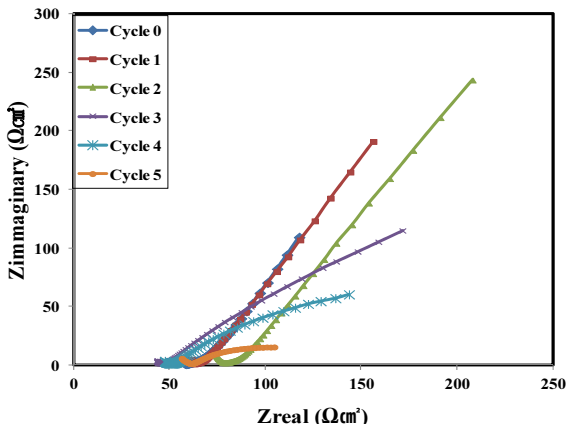


Fig. 8 Nyquist plot of rebar in C12 concrete for cycle 0~5

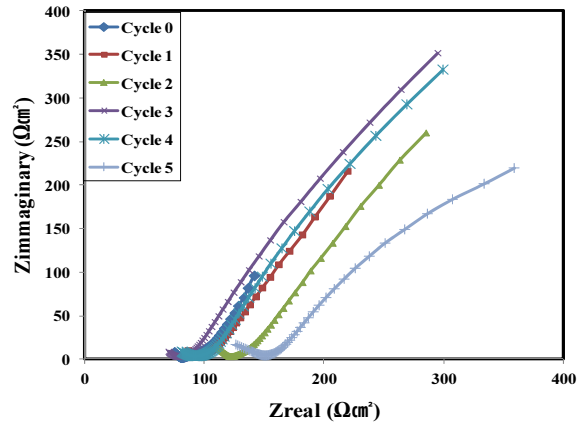


Fig. 10 Nyquist plot of rebar in C12-N12 concrete for cycle 0~5

물려 있는 것으로 사료된다.

염화물  $1.2 \text{ kg/m}^3$ 이 첨가된 콘크리트에 매립된 철근의 경우, 부식가속 2주기까지 임피던스가 증가하는 모습을 보였지만 부식가속 3주기 이후부터 급속도로 임피던스가 감소하여 부식가속 5주기 이후의 임피던스는 부식가속 이전의 임피던스보다 낮은 값을 나타내었다. 이는 부식가속 3주기 이후부터 철근 표면의 부동태 피막이 파괴되면서 확산효과가 사라지고, 부동태 피막에 생성된 구멍을 통한 염화물의 침투로 인하여 부동태 피막이 기능을 상실하였으며, 부식 생성물이 철근 표면에 생성되는 부식 활동이 활발하게 이루어지고 있는 것으로 사료된다.

염화물  $1.2 \text{ kg/m}^3$ 과  $\text{LiNO}_2$   $0.6\text{M}$ 이 첨가된 콘크리트에 매립된 철근의 경우 부식가속 3주기 이후부터 확산 현상을 나타내는 직선이 사라지고 임피던스가 감소했지만, 그 감소량이 크지 않고 이전의 임피던스와 값이 유사했다. 부식가속 3주기 이후부터 철근 표면의 부동태 피막이 파괴되기 시작했지만,  $\text{LiNO}_2$ 의 영향으로 부동태 피막의 파괴 속도가 늦춰지는 것으로 사료된다. 부동태 피막의 파괴가 늦어짐에 따라 임피던스

의 감소량도 크지 않았으며, 부식가속 5주기 이후의 임피던스가 부식가속 이전의 임피던스보다 높은 것을 확인하였다. 하지만  $\text{LiNO}_2$ 의 부동태 피막 보호 효과에도 불구하고, 그 양이 충분하지 않아  $\text{LiNO}_2$ 의 보호 성능이 부족한 것으로 사료된다.

염화물  $1.2 \text{ kg/m}^3$ 과  $\text{LiNO}_2$   $1.2\text{M}$ 이 첨가된 콘크리트에 매립된 철근의 경우, 부식가속 4주기까지 임피던스가 증가하고 확산 현상을 나타내는 직선 구간도 지속적으로 존재하는 모습을 확인할 수 있었다. 부식가속 5주기에서 직선 구간이 거의 사라진 것으로 보이나, 임피던스는 거의 감소하지 않았다. 이는 충분한 양의  $\text{LiNO}_2$ 가 콘크리트에 첨가되면서 철근 표면의 부동태 피막을 보호함으로써, 부동태 피막으로의 염화물 침투를 방해하고, 철근의 방식 성능을 확보한 것으로 사료된다. 따라서 염화물이 첨가된 콘크리트에 매립된 철근의 방식 성능을 확보하기 위해선 염화물 대비  $1.2\text{M}$  이상의  $\text{LiNO}_2$ 가 필요한 것으로 판단된다.

측정된 Nyquist plot의 등가회로(Equivalent circuit)를 가정하고, 측정결과와 비교하고 각 파라미터의 값을 측정하기 위하여, 가정된 등가회로의 측정결과와 실험의 측정결과를 Nova



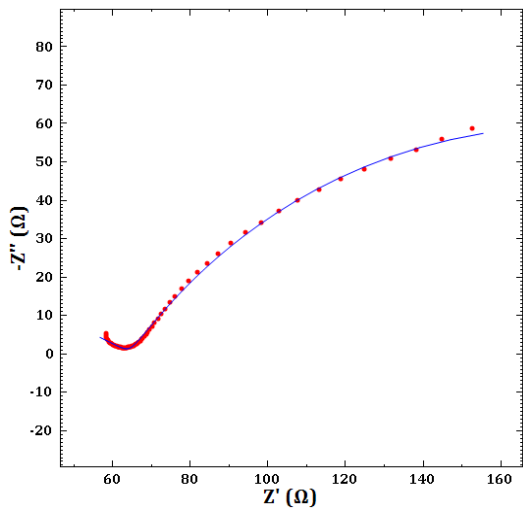


Fig. 11 Measured and calculated Nyquist plot of rebar in C12 concrete (4cycle after)

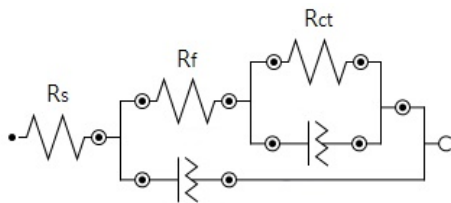


Fig. 12 Equivalent circuit of rebar in C12 concrete with corrosion acceleration 4cycle

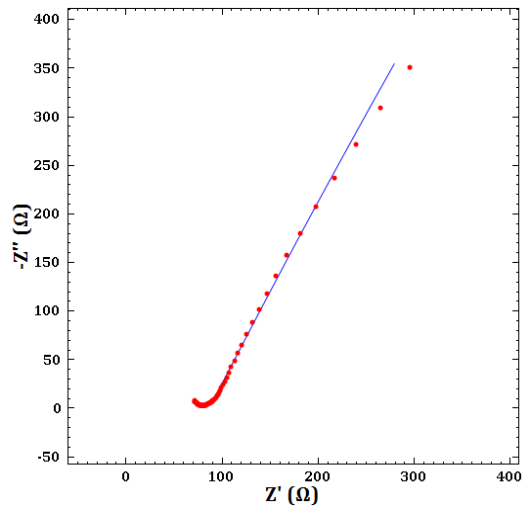


Fig. 13 Measured and calculated Nyquist plot of rebar in C12-N12 concrete(4cycle after)

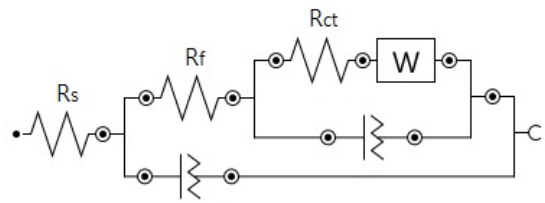


Fig. 14 Equivalent circuit of rebar in C12-N12 concrete with corrosion acceleration 4cycle

software를 사용하여 Complex Nonlinear Least Squares(CNLS) fitting을 실시하였다. Fig. 11은 부식가속 4주기 이후의 염화물  $1.2 \text{ kg/m}^3$ 이 첨가된 콘크리트에 매립된 철근의 가정된 등가회로에 의한 측정결과와 실험에 의한 측정결과를 나타낸 것이다. 제안된 등가회로의 측정결과와 실험의 측정결과와 거의 일치하고 있음을 확인할 수 있으며, 가정된 등가회로의 모습은 Fig. 12에 나타내었다. 철근 표면의 부동태 피막의 파괴로 인하여 피막에 구멍이 생기면서 등가회로에서 확산효과를 나타내는 요소가 존재하지 않는 것을 확인하였다.

Fig. 13은 부식가속 4주기 이후의 염화물  $1.2 \text{ kg/m}^3$ 과  $\text{LiNO}_2$   $1.2\text{M}$ 이 첨가된 콘크리트에 매립된 철근의 가정된 등가회로에 의한 측정결과와 실험에 의한 측정결과를 나타낸 것이다. 제안된 등가회로의 측정결과와 실험의 측정결과가 거의 일치하고 있음을 확인할 수 있으며, 가정된 등가회로의 모습은 Fig. 14에 나타내었다. 부식가속이 4주기 진행되었음에도 불구하고 등가회로에서 확산효과를 나타내는 W(Warburg Impedance)가 존재하였으며,  $\text{LiNO}_2$ 에 의한 부동태 피막의 보호 및 염화물의 침투방해에 의한 것으로 사료된다.

#### 4.4 부식가속시간에 따른 임피던스의 변화

Fig. 15는 염화물  $1.2 \text{ kg/m}^3$ 이 첨가된 콘크리트에 매립된 철근의 부식가속시간에 따른 Bode Modulus plot의 변화를 나타낸다. 부식가속 2주기까지 모든 주파수 영역에서 임피던스 Z값이 증가하였지만, 부식가속 3주기부터 임피던스 Z값이 감소하는 것을 확인하였으며, 염화물과 방청제를 첨가하지 않은 콘크리트에 매립된 철근과 유사한 경향을 보였다. 이는 염화물의 영향으로 인하여 철근표면에 형성된 부동태 피막이 부식가속 3주기부터 부식가속시간이 증가할수록 파괴되며 복합저항을 나타내는 임피던스 Z값이 감소하는 것으로 사료된다. Fig. 16은 염화물  $1.2 \text{ kg/m}^3$ ,  $\text{LiNO}_2$   $1.2\text{M}$ 이 첨가된 콘크리트에 매립된 철근의 부식가속시간에 따른 Bode Modulus plot의 변화를 나타낸다. 염화물  $1.2 \text{ kg/m}^3$ 이 첨가된 콘크리트와는 다르게 부식가속 4주기까지 저주파수 영역에서의 임피던스 Z값이 증가하는 것을 확인하였다. 고주파수 영역에서의 임피던스 Z는 부식가속 3주기부터 소폭 감소하였으나 부식가속시간이 증가할수록 다시 증가하였다. 이는  $\text{LiNO}_2$ 가 염화물에 의한 철근표면의 부동태피막을 보호하고, 국부적으로 파괴되더라도 부동태피막의 성능을 유지시켜주고 있는 것으로

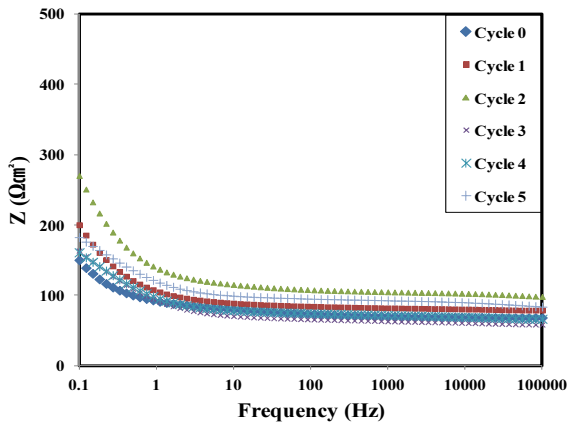


Fig. 15 Bode Modulus plot of rebar in C12 concrete for Cycle 0~5

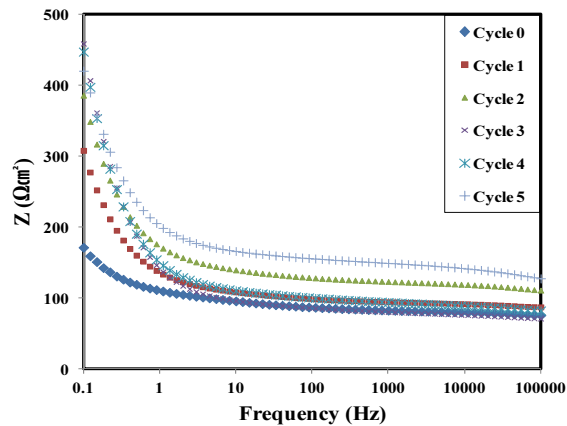


Fig. 16 Bode Modulus plot of rebar in C12-N12 concrete for Cycle 0~5

로 사료된다.

Bode Modulus plot에서의 임피던스  $Z$ 는 크게 저주파수 영역에서의 임피던스와 고주파수 영역에서의 임피던스로 나눌 수 있다. 고주파수 영역에서의 임피던스  $Z$ 는 전극의 반응속도를 통하여 전해질의 저항으로 구분할 수 있으며, 저주파수 영역에서는 물질 확산 및 이동에 관한 정보를 통하여 철근의 분극저항으로 구분할 수 있다(Walter, 1986).

이러한 정보를 바탕으로 Fig. 17과 같이 Bode Modulus plot을 이용하여 철근의 분극저항  $R_p$ 와 콘크리트 피복저항 및 전해질저항  $R_s$ 를 간략하게 구분할 수 있다.

Fig. 18은 부식가속시간에 따른 모든 시험체에 매립된 철근의 분극저항  $R_p$ 의 변화를 나타낸 것이다. 일반콘크리트와 염화물  $1.2 \text{ kg/m}^3$ 을 첨가한 콘크리트, 염화물  $1.2 \text{ kg/m}^3$ 과  $\text{LiNO}_2$   $0.6\text{M}$ 을 첨가한 콘크리트에 매립된 철근의 분극저항  $R_p$ 의 값이 부식가속 2주기까지 증가하다가 3주기 이후부터 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 염화물의 첨가유무에 상관없이 콘크리트에 매립된 철근의 부동태 피막이 부식가속 3주기부터 파괴되기 시작하는 것으로 판단된다. 하지만 염화물  $1.2 \text{ kg/m}^3$

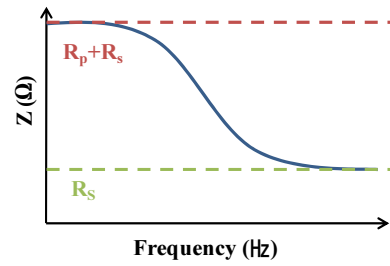


Fig. 17 Diagram of Impedance and resistance in Bode modulus plot

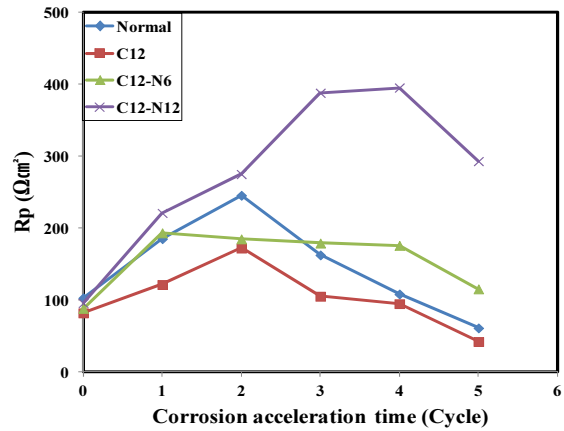


Fig. 18 Variation of  $R_p$  with corrosion acceleration cycle

과  $\text{LiNO}_2$   $1.2\text{M}$ 을 첨가한 콘크리트에 매립된 철근의 경우 분극저항  $R_p$ 의 값이 부식가속 4주기까지 증가하다가 5주기부터 감소하는 것을 확인하였다. 이는  $\text{LiNO}_2$ 가 염화물 첨가량 대비  $1.2\text{M}$ 첨가될 경우 염화물을 첨가하지 않은 콘크리트보다 철근의 부동태피막 보호성능이 우수한 것으로 판단할 수 있으며,  $\text{LiNO}_2$ 의 부동태피막 보호성능을 확보하기 위하여 염화물 대비  $1.2\text{M}$ 이상을 첨가하여야 하는 것으로 사료된다.

## 5. 결론

본 연구에서는 일반콘크리트와 염화물을  $1.2 \text{ kg/m}^3$ 첨가한 콘크리트, 그리고 염화물  $1.2 \text{ kg/m}^3$ 과  $\text{LiNO}_2$ 를  $0.6\text{M}/1.2\text{M}$ 로 구분하여 첨가한 콘크리트 시험체를 제작하고 철근을 매립한 후, 부식가속시간에 따른 철근의 임피던스를 측정하고 비교 평가 하였으며 도출된 결론은 다음과 같다.

- 1) 염화물이 첨가된 콘크리트에 매립된 철근은 부식가속시간이 증가할수록 빠르게 OCP가 음의방향으로 증가하여  $-0.468 \text{ V}$ 로 부식이 활발하게 일어나고 있음을 확인하였으며, 염화물이 첨가되지 않거나  $0.6\text{M}$ 의  $\text{LiNO}_2$ 가 첨가된 경우 부식가속시간이 증가하여도 OCP가  $-0.2 \text{ V}$ 정도로 유지

- 되었다. 1.2M이상의 LiNO<sub>2</sub>가 첨가된 경우 부식가속시간이 증가할수록 OCP가 양의방향으로 증가하여 -0.05 V로 부식활동이 일어나지 않음을 확인하였다.
- 2) 부식가속시간에 따른 증가회로의 변화를 통하여 증가회로에 나타나는 확산효과는 철근 표면의 부동태피막에 의한 것임을 확인하였으며, 피막이 파괴되면서 확산효과가 사라지고 분극저항이 감소하는 것을 확인하였다. 염화물 첨가량 대비 0.6M의 LiNO<sub>2</sub>를 첨가한 경우 분극저항의 감소량이 첨가하지 않은 경우보다 작았으며, 1.2M의 LiNO<sub>2</sub>를 첨가한 경우 부동태피막의 오래 지속되고 분극저항이 증가하였다. 염화물 첨가량 대비 1.2M 이상의 LiNO<sub>2</sub>를 첨가시 철근 표면에 형성된 부동태피막을 보호하고 강화시킬수 있는 것으로 사료된다.
  - 3) EIS를 이용하여 부식가속 5주기 이후의 매립된 철근의 분극저항을 측정된 결과 NaCl 1.2 kg/m<sup>3</sup> 첨가 시험체는 42 Ωcm<sup>2</sup>, LiNO<sub>2</sub> 0.6M을 같이 첨가한 시험체는 115 Ωcm<sup>2</sup>, LiNO<sub>2</sub> 1.2M을 같이 첨가한 시험체는 293 Ωcm<sup>2</sup>로 나타났으며, LiNO<sub>2</sub> 1.2M 첨가시 첨가하지 않은 경우보다 분극저항이 7배가량 높은 것으로 나타났다.

## 감사의 글

이 논문은 2016년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다(No.2015R1A5A1037548).

## References

ASTM C876 (2015), Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete, Annual Book of American Society for Testing Materials Standards.

Broomfield, J. P. (1997), Corrosion of Steel in Concrete: Understanding, Investigation and Repair, E&FN, London. *ASCE.*, 115(11), 1521-1542.

Dhouibi-Hachani, L. and Triki, E. (1996), Moon, Comparing the Steel-

Concrete Interface State and Its Electrochemical Impedance, *Cement and Concrete Research*, 26(2), 253-266

Erhan, G., Mehmet, G., Fatih, K., and Kasim, M. (2013), Corrosion Behavior of Reinforcing Steel Embedded in Chloride Contaminated Concretes with and Without Metakaolin, *Composites: Part B*, 45, 1288-1295

Everett, L. H. and Treadaway, K. W. J. (1980), Deterioration Due to Corrosion in Reinforced Concrete. BRE Information Paper IP 12/80, Building Research Establishment, Garston.

Everett, L. H. and Treadaway, K. W. J. (1980), Deterioration Due to Corrosion in Reinforced Concrete. BRE Information Paper IP 12/80, Building Research Establishment, Garston.

Glass, G. K. and Buenfeld, N. R. (1995), The Presentation of the Chloride Threshold Level for Corrosion of Steel in Concrete, *Corrosion Science*, 39(5), 1001-1013

Kang, T. H., Cho, W. I., Cho, B. W., Ju, J. B., and Yun, K. S. (1998), Studies on the Concrete Reinforcement Corrosion by Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 9(6), 907-913.

KS F 2599-2 (2013), Standard Test Method for the Accelerated Corrosion of Reinforced Concrete(wet-drying cycles method).

Moon, H. Y., and Kim, S. S. (1998), Effect of Corrosion Inhibitor for Reinforcing Steel in Concrete Containing Chlorides, *Journal of the Korea Concrete Institute*, 10(6), 325-333.

PAGE, C. L., and Treadaway, K. W. J. (1982), Aspects of the Electrochemistry of Steel in Concrete, *Nature* 297, 109-115.

Sanchez, M., Gregori., J. Alonso, C., Garcia-Jareno, J. J., Takenouti, H., and Vicente, F. (2007), Electrochemical Impedance Spectroscopy for Studying Passive Layers on Steel Rebars Immersed in Alkaline Solutions Simulating Concrete Pores, *Electrochimica Acta*, 52(27), 7634-7641.

Walter, G. W. (1986), A Review of Impedance Plot Methods Used for Corrosion Performance Analysis of Painted Metals, *Corrosion Science*, 26(9), 681-703.

Wei, J., Fu, X. X., Dong, J. H., and Ke, W. (2011), Corrosion Evolution of Reinforcing Steel in Concrete under Dry/Wet Cyclic condition Contaminated with Chloride, *Journal of Materials Science & Technology*, 28(10), 902-912.

Received : 09/23/2016

Revised : 09/26/2016

Accepted : 09/30/2016

**요 지** : NaCl과 LiNO<sub>2</sub>의 첨가량에 따른 콘크리트에 매립된 철근의 부식거동을 전기화학적 임피던스 분광법을 이용하여 고찰하였다. 부식 가속 방법중 하나인 건습반복법을 이용하여 단기간 내에 부식현상을 촉진하였으며, 측정된 임피던스 값을 통해 증가회로를 제한할 수 있었다. NaCl 1.2 kg/m<sup>3</sup>이 첨가된 콘크리트에 매립된 철근의 부동태 피막이 빠르게 파괴되는 것을 확인할 수 있었으며, 염화물 첨가량 대비 0.6M의 LiNO<sub>2</sub>를 첨가한 경우 부식진행속도가 크게 저하하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 염화물 첨가량 대비 1.2M의 LiNO<sub>2</sub>를 첨가한 경우 부동태 피막이 부식가속시간이 지나도 파괴되지 않고 성능이 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

**핵심용어** : 전기화학적 임피던스 분광법, 부식거동, 철근, 콘크리트, 증가회로, 분극저항