



다중벽 탄소나노튜브를 이용한 철근 부식 검출 센서 제작 연구

박수빈^a, 김성연^a, 이수정^a, 최문정^a, 홍영준^a, 권성준^b, 유봉영^{a, *}, 윤상화^{a, **}

^a한양대학교 재료화학공학과, ^b한남대학교 토목환경공학과

A study on the Corrosion Detection Sensor using Multi-Wall Carbon Nanotube

Soobin Park^a, Sungyeon Kim^a, Munjeong Choi^a, Yeongjun Hong^a, Sujeong Lee^a,
Sungjun Kwon^b, Bongyoung Yoo^{a, *}, and Sanghwa Yoon^{a, **}

^a Department of Materials Science and Chemical Engineering, Hanyang University,
Ansan 15588, Republic of Korea

^b Department of Civil and Environmental Engineering, Hannam University,
Daejeon, 34430, Republic of Korea

(Received 26 August, 2021 ; revised 29 August, 2021 ; accepted 30 August, 2021)

Abstract

In this study, rebar corrosion detection sensor was fabricated using multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). MWCNTs were pre-treated in the acid electrolytes to attach the carboxylic acid to the surface of MWCNTs. The fabricated sensor was attached on the surface of rebar and it detected the corrosion of steel using LCR meter with variation of capacitance. The surface morphology and electrical properties were characterized using scanning electron microscope (SEM) and electrical test equipment, respectively. To verify the corrosion detection characteristics, comparison experiment using plastic bar was performed. Moreover, mechanism of corrosion detection sensor was discussed.

Keywords : Multiwall carbon nanotube, Corrosion, Corrosion detection sensor

1. 서 론

최근 철근구조물의 내구성, 특히 철근 구조물의 부식에 대해 많은 연구가 집중되고 있다. 미국의 경우 1920년대부터, 일본은 1960년대부터 많은 건설구조물들이 시공됐다. 우리나라의 경우 1980년대부터 대규모의 건설구조물이 시공되어 2020년 이후 노후화된 시설물이 현재의 2배 이상으로 증가될 것으로 예상되어, 건설구조물의 내구성에 대한 관심이 증가

하고 있다[1-2]. 건설 구조물의 내구성은 철근과 밀접한 연관이 있으며, 철근이 부식됨에 따라 내력이 약해지기 때문에, 철근 표면의 부식을 확인하는 것이 중요하다[3-4].

철근 표면의 부식 여부를 확인하는 방법으로는 콘크리트 내부로 기준 전극을 삽입하여 철근의 전위를 측정하거나[5-6], 콘크리트 외벽에 기준전극을 접촉시켜 전위를 측정하는 방법[7-8] 등이 널리 사용되고 있다. 하지만, 대부분의 기준전극이 콘크리트 환경인 알칼리 환경에 취약하고, 외벽에 접촉시켜 전위를 측정 시, 외부 환경에 큰 영향을 받아 그 신뢰성이 약하다는 한계가 있다.

탄소나노튜브는 탄소로 구성되어있는 튜브형태의

*Corresponding Author: : Bongyoung Yoo, Sanghwa Yoon
Department of Materials Science and Chemical Engineering, Hanyang University
Tel: +82-31-400-5229, +82-31-400-4694
E-mail: byyoo@hanyang.ac.kr, indada@naver.com

물질로 1991년 Lijima 연구팀에 의해 발견됐다. 탄소나노튜브의 독특한 구조 때문에 높은 비표면적 특성을 나타내며, 전기전도성이 뛰어나 전극 물질로 활용된다. 또한, 기계적 특성과 내화학적, 광학적 특성도 우수해 여러 분야에 널리 사용된다[9]. 탄소나노튜브는 단일 구조일 경우 단층벽 탄소나노튜브, 다점의 형태로 구성될 경우 다층벽 탄소나노튜브로 나뉘며 크기는 1-2 nm부터 수백 um에 이르기까지 다양하다. 탄소나노튜브의 우수한 내화학적 특성과 전기전도성을 이용할 경우, 콘크리트 내부의 알칼리 환경에서도 뛰어난 신뢰성을 나타낼 것으로 예상된다. 이를 이용해 센서 전극 제작한 뒤, 철근 표면에 센서를 부착한 후, 철근이 부식을 통해 산화철로의 산화 반응이 이뤄질 경우, 부피팽창과 함께 절연 특성을 나타내게 되며 전기적 특성이 변화해 커패시터로의 구조를 나타내게 된다. 제작된 센서를 통해 변화된 커패시터 구조의 정전용량을 검출한다면, 철근 표면 부식을 검출할 수 있을 것으로 예상된다.

본 연구에서는 탄소나노튜브를 전극물질로 활용해 센서 전극을 제작했다. 센서 제작에는 다층벽 탄소나노튜브가 사용됐으며, 필터에 증착해 철근 표면에 부착하여 실험했다. 철근 부식은 콘크리트 내부 환경을 모사한 수용액 환경에서 진행했으며, LCR 미터를 통해 시간 경과에 따른 커패시턴스의 변화

를 관찰해 철근 부식 여부를 관찰했다. 제작된 센서는 주사전자 현미경을 통해 표면 형상을 확인했고, 전기적 특성을 알아보기 위해 정류장치를 이용해 전류-전압 특성을 확인했다. 또한, 플라스틱 막대를 이용한 비교실험을 통해 실험 결과를 검증했으며, 검출 메커니즘을 확인했다.

2. 실험방법

센서 제작에 앞서, 탄소나노튜브의 분산성을 높여 제작성을 용이하게 하고자 산성용액에서 전 처리 과정을 수행했다. 전 처리 용액은 황산 30 ml, 질산 10 ml, DI water 460 ml로 구성됐으며 탄소나노튜브는 0.01 g 넣었다. 전 처리 공정은 50 ℃와 70 ℃의 온도에서 7 시간 동안 전 처리 과정을 진행했다. 그림 1은 필터링 공정을 통해 탄소나노튜브가 센서로 제작되는 과정을 나타낸 모식도이다. 필터링 공정에는 폴리테트라 플루오로에틸렌 (PTFE) 필터를 사용했으며, 필터링 공정을 거쳐 PTFE 필터에 탄소나노튜브가 코팅된다[10]. 탄소나노튜브가 증착된 PTFE 필터는 표면에 구리 테이프를 부착한 뒤, 표면에 절연성 유기 수지를 발라 철근 표면에 부착해 사용했다.

철근 부식 실험은 콘크리트 내부 환경을 모사한 수용액 환경에서 진행됐다. 모사 수용액은 수산화

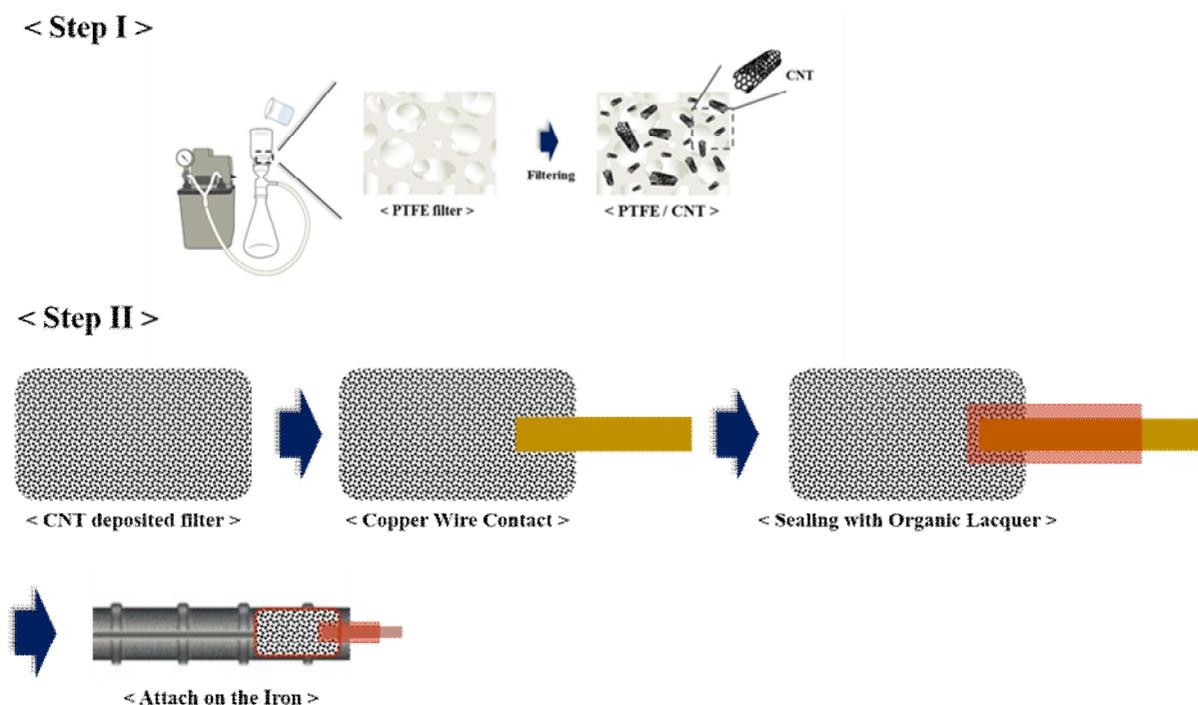


Fig. 1. Schematic illustration of filtering process for the sensor fabrication.

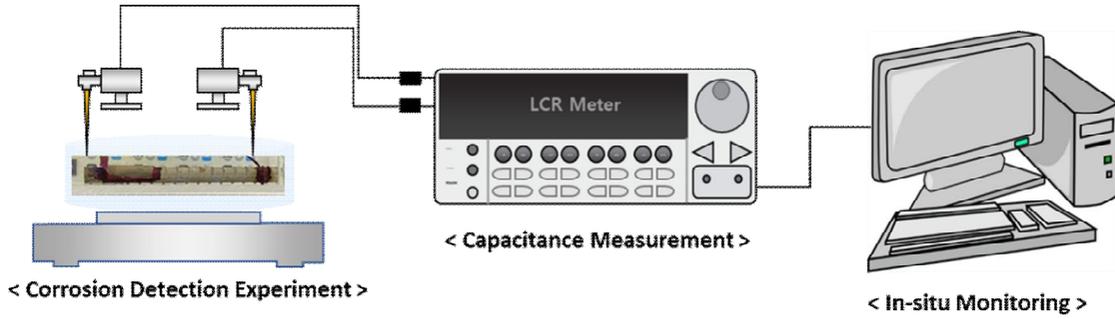


Fig. 2. Schematic illustration of corrosion detection experiments.

나트륨을 이용해 pH를 12로 적정했으며, 염화나트륨 3.5 wt%를 넣었다. 그림 2는 철근 부식 측정을 위한 실험 모식도이다. 제작된 센서는 철근 표면에 부착되어 모사 수용액이 담긴 아크릴 비커에 담근다. 부식 측정은 커패시턴스를 모니터링하여 관찰하며, 철근과 센서에 연결된 전선을 통해 측정한다. 측정에는 LCR 미터를 사용했으며, 측정 주파수는 1k Hz, 인가 전압은 1 V를 사용했다. 제작된 센서는 주사전자 현미경을 통해 표면 형상을 관찰했으며, 전류-전압 특성을 관찰하여 전기적 특성을 확인했다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 주사전자현미경을 통해 관찰된 센서의 표면 형상이며, (a)는 50 °C, (b)는 70 °C에서 전 처리 공정이 진행됐다. 내부에 삽입된 그림은 각 조건의 고배율 이미지이다. 70 °C에서 전 처리 공정이 진행된 탄소나노튜브가 보다 균일하고 고르게 분포 되어있는 것을 확인했고, 탄소나노튜브끼리 서로 잘 연결되어 있음을 확인했다.

그림 4는 각 전 처리 조건을 통해 제작된 센서의 전기적 특성을 나타낸 그래프이다. 전압은 -1 V부터 1 V까지 0.1 V 간격으로 증가됐으며 전압 변화에 따른 전류 특성을 확인했다. 그래프에서 볼 수 있듯, 70 °C의 전 처리 공정에서 낮은 저항 특성을 나타낸다. 그래프의 기울기는 저항을 나타내며, 70 °C에서 제작된 센서는 50 °C에서 제작된 센서보다 현저히 낮은 저항 특성을 나타낸다. 이는 탄소나노튜브의 분산과 PTFE 필터로의 흡착과 관계가 있다.

탄소나노튜브는 일반적으로 서로 잘 뭉치는 특성을 나타내지만, 카르복실기가 흡착될 경우, 수용액에서 수소결합을 통해 분산성이 증가한다. 온도조건 50 °C의 경우, 낮은 온도로 인해 탄소나노튜브

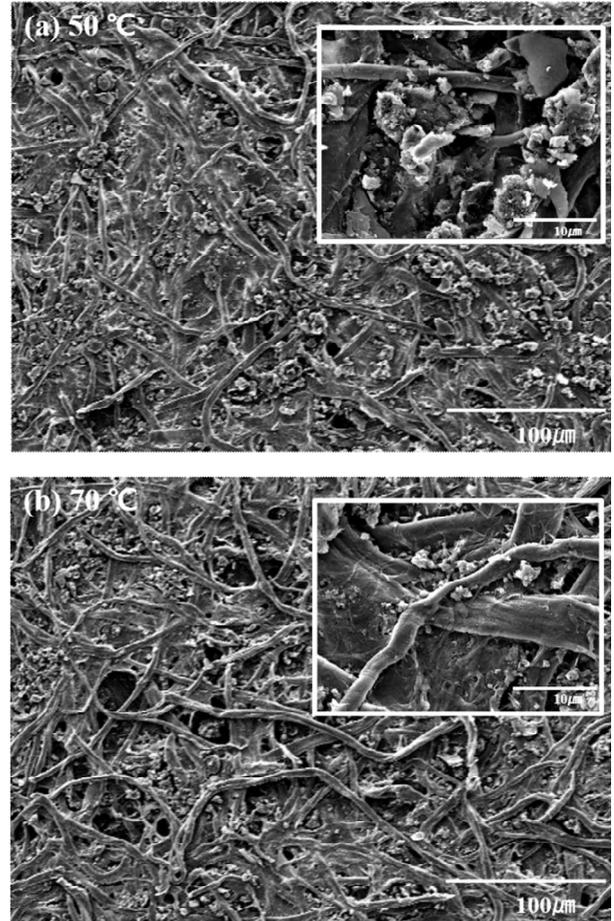


Fig. 3. SEM surface images of CNT (a) functionalized at 50 °C, (b) CNT functionalized on 70 °C during 7 hours.

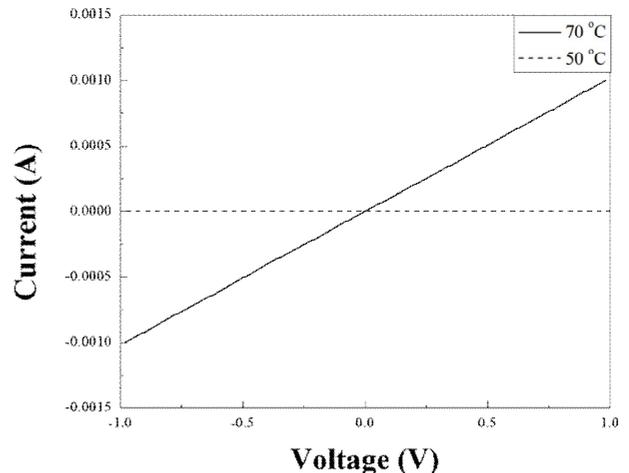


Fig. 4. I-V characteristics of two different functionalization temperatures of 50 and 70 °C.

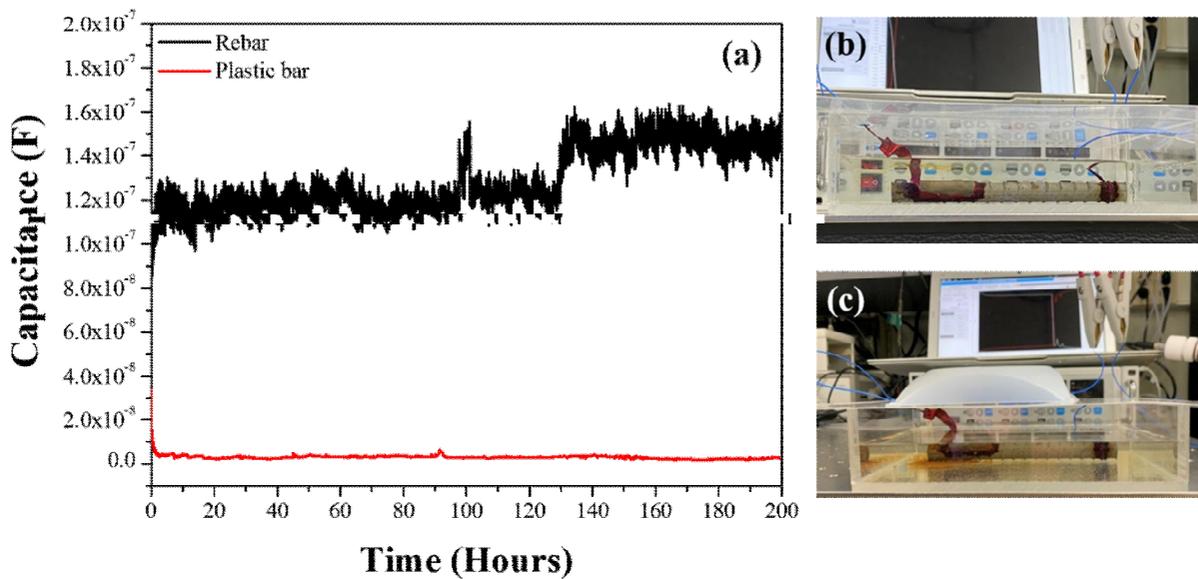


Fig. 5. (a) Graph of the variation of capacitance with time using rebar and plastic bar, (b) images of initial state of corrosion detection experiments, (c) images after corrosion was detected.

표면에 카르복실기의 흡착이 원활히 이뤄지지 않았지만, 70 °C의 경우, 충분한 공정 온도로 인해 탄소나노튜브 표면에 작용기의 흡착이 원활히 이뤄졌다. 이를 통해 수용액에서의 탄소나노튜브의 분산성이 증진되어 필터링 공정을 통해 PTFE 표면에 원활히 흡착됐고, 이는 좋은 전기적 특성과 연결됐다.

그림 5의 (a)는 철근과 플라스틱 막대를 모사 수용액에 침지시킨 후 시간 변화에 따른 커패시턴스의 변화를 관찰한 그래프이다. 약 200 시간 동안 철근을 수용액에 침지시켜 부식을 유도했다. 철근에 부착된 센서의 경우 모사 수용액에 침지시킨 후 약 140 시간이 지났을 때, 철근 표면이 부식되며 커패시턴스의 변화가 관찰됐다. 하지만, 철근과 동일 규격의 플라스틱 막대에 부착된 센서는 200 시간의 경과에도 불구하고 커패시턴스의 변화는 관찰되지 않았다. 그림 5의 (b)와 (c)는 각각 초기 실험체 사진과 160 시간 경과 후 사진이다. 커패시턴스의 변화는 약 130 시간에서 확인되며, 커패시턴스가 증가하는 것을 확인했다. 이는 육안을 통해 관찰한 철근 부식 발생과 상통하는 결과이며, 철근과 센서 사이에 부식이 발생해 생긴 산화철로 인해 커패시턴스가 증가된 것으로 예상된다.

철근 표면에 부식이 발생할 경우, 철은 산화철, 또는 수산화철로의 산화반응이 일어나며, FeO, Fe₂O₃ 등의 산화철과 Fe(OH)₂, Fe(OH)₃ 등의 수산화철은 절연체 특성을 나타낸다[11-12]. 커패시턴스는 일반적으로 절연상태의 두 도체 사이의 정전

용량을 나타내며, 절연체의 유전율에 따라 그 특성이 의존된다. 탄소나노튜브를 이용해 제작된 센서의 경우, 탄소나노튜브의 우수한 전기적 특성으로 인해 도체로 작동되며, 수용액에 침지 시, 철근과 센서 사이의 수용액으로 인한 커패시턴스가 검출된다. 이 때, 철의 부식이 발생될 경우, 철 표면의 산화반응으로 인해 산화철, 또는 수산화철이 철근과 센서 계면에 형성되어 유전율의 변화가 발생하여 커패시턴스의 변화가 일어난다[13-15].

그림 5 (a)의 커패시턴스 변화는 이와 같은 메커니즘을 실험적으로 나타내며, 플라스틱 막대를 이용한 비교실험 결과와 잘 통한다. 본 실험을 통해 탄소나노튜브를 이용해 제작된 센서를 철근 표면에 부착할 경우, 커패시턴스의 변화를 관찰하여 철근 부식을 검출할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 다층벽 탄소나노튜브 전극을 사용하여 콘크리트 내 철근의 부식을 감지할 수 있는 센서를 제작하였다. 모사 수용액 환경에서의 신뢰성을 위해 우수한 내화학 특성을 갖는 PTFE 필터를 사용했으며, 다층벽 탄소나노튜브의 분산성을 높여 PTFE 필터에 균일하게 증착하고자 황산과 질산으로 구성된 전 처리 용액에서 전처리 과정을 진행했다. 고온에서 전 처리된 탄소나노튜브를 사용할 경우, 센서 제작을 위해 탄소나노튜브를 PTFE 필터에

코팅 했을 때, 저온 공정에 비해 분산성과 균일함이 우수함을 주사전자 현미경을 통해 코팅된 필터 표면을 관찰해 확인 했으며, 전기적 특성 또한 우수함을 알 수 있었다. 커패시턴스 변화 관찰을 통해 제작된 센서가 철근의 부식을 검출할 수 있음을 확인했고, 이는 부식 과정 중 발생하는 철근 부산물에 의해 유전율의 변화가 발생되어 커패시턴스의 변화로 연결됨을 알 수 있었다. 또한, 제작된 부식 검출 센서를 플라스틱 막대 표면에 부착해 커패시턴스의 변화를 관찰한 비교 실험을 통해 시간 변화에 따른 커패시턴스의 변화가 철근 부식에 의함임을 확인 했다.

Acknowledgement

This research was supported by the National Research Foundation of Korea(NRF)(No. NRF-2020R1A2C2009462). Also this research was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea(NRF) funded by the Ministry of Science, ICT & Future Planning(No. 2015R1A5A1037548)

References

- [1] 김용수, 사회기반시설물의 유지관리정책 패러다임 전환, 한국시설안전공단, 2015.
- [2] Shin, C. G., and Kim, K. J. In Proceedings of the 2nd Forum on Future Policies, Korea Society of Civil Engineering, Ilsan, Korea, KSCE Press, 63(6), 26-40, 2015.
- [3] 이형민, 양현민, 이한승, Probabilistic LCC evaluation for Surface Repair of carbonated RC structure, J. Arc. Ins. Kor. Struc. & Const. , 34 (2), 41-48, 2018.
- [4] 윤용식, 김태훈, 권성준, Evaluation of Chloride Diffusion Behavior and Anlalysis of Probabilistic Service Life in Long Term Aged GGBFS Concrete, J. Kor. Inst. Struct. Maint. Insp. , 24 (3), 47-56, 2020.
- [5] Veerachai Leelaerkiet, Je-Woon Kyung, Masayasu Ohtsu, Masaru Yokota, Analysis of half-cell potential measurement for corrosion of reinforced concrete, Const. and Building Mat., 18 (3), 155-162, 2004.
- [6] Ming Jin, Linhua Jiang, Shuya Bai, Shabo Jiamg, Chuansheng Xiong, Zijian Song, Research on the Influence of Distance Between the Improved Ag/AgCl RE and the Steel on the Corrosion Evaluation in Concrete, Int. J. Electrochem. Sci. , 11, 7890-7908, 2016.
- [7] Elie Sassine, Stephane Laurens, Raoul Francois, Erick Ringot, A critical discussion on rebar electrical continuity and usual interpretation thersholds in the field of half-cell potential measurements in steel reinforced concrete, Mat. and Struct. , 51, 93, 2018.
- [8] B. Elsener, C. Andrade, J. Gulikers, R. Polder, M. Raupach, Hall-cell potential measurements - Potential mapping on reinforced concrete structures, Mat. and Struct. , 36, 461-471, 2003.
- [9] Sumio Lijima, Carbon nanotubes: past, present, and future, Physica B: Condensed Matter, 323 (1-4), 1-5, 2002.
- [10] Byungkwan Kwak, Soobin Park, Han-Seung Lee, Jiwon Kim, Bongyoung Yoo, Improved Chloride Ion Sensing Performance of Flexible Ag-NPs/AgCl Electrode Sensor Using Cu-BTX as an Effective Adsorption Layer, Frontiers in Chemistry, 24, 1-8, 2019.
- [11] Miguel A Blesa, Egon Matijevic, ,Phase transformations of iron oxides, oxohydroxides, and hydrous oxides in aqueous media, Adv. Colloid and Intf. Sci. , 29 (3-4), 173-221, 1989.
- [12] Shujun Gao, Bruce Brown, David Young, Marc Singer, Formation of iron oxide and iron sulfide at high temperature and their effects on corrosion, Corr. Sci. , 135 (1), 167-176, 2018.
- [13] kaneko Katsumi, Serizawa Mamoru, Ishikawa Tatsuo, Inouye Katsuya, Dielectric behavior of Water Molecules Adsorbed on Iron(III) Oxide Hydroxides, Bulletin of the Chem. Soc. of Japan, 48 (6), 1764-1769,

- 1975.
- [14] J. Posey-Dowty, B. Moskowitz, D. Crear, R. Hargraves, L. Tanenbaum, E. Dowty, Iron oxide and hydroxide precipitation from ferrous solutions and its relevance to Martian surface mineralogy, *Icarus*, 66 (1), 105-116, 1986.
- [15] Ruth A. Lint, Adam J. Jackson, Aron Walsh, Dielectric response of Fe_2O_3 crystals and thin films, *Chem. Phy. Letters*, 586, 67-69, 2013.