

정전류 펄스법에 의한 콘크리트 철근의 부식 연구

김 종 집 · 정 종 호

한국표준과학 연구원

Study of the Corrosion of Concrete Rebar by a Galvanostatic Pulse Technique

Jong Jip Kim and Jong Ho Jhung

Korea Research Institute of Standards and Science P.O. Box 102, Yusong, TaeJen, 305-600, Korea

A galvanostatic pulse technique was used for the study of corrosion of concrete rebars exposed for 18 months to lab. air, tap water, 1% NaCl and 3.5% NaCl solutions. The results were compared with those from A/C impedance technique. Values of ohmic and charge transfer resistance determined by the galvanostatic pulse transient technique were similar to those measured by A/C impedance method except for the specimen exposed to lab. air in which no active corrosion occurred. However, the values of Warburg impedance determined by the former were much higher than those obtained by the latter technique, and this resulted in markedly different Nyquist plots, especially in low frequency region.

Keywords : concrete rebar, galvanostatic pulse, A/C impedance, Warburg impedance.

1. 서 론

콘크리트 철근 부식 속도의 측정에는 직류 분극 저항(polarization resistance) 측정¹⁾ 및 교류 저항(A/C impedance) 측정법²⁾들이 주로 사용되어 왔으나, 비교적 최근에는 측정 절차가 간편하고 용이한 transient technique들에 해당되는 정전위(potentiostatic)³⁾ 및 정전류(galvanostatic) 방법^{4,5)}들도 사용되고 있다. 특히 이들 중에서 정전류 펄스(galvanostatic pulse) 및 정전위 펄스(potentiostatic pulse) 방법은 측정 시간이 불과 수초 정도로 아주 짧다는 장점이 있으며, 정전류 펄스 방법은 교류 저항을 신속하게 구할 수 있고, 큰 폭으로 변하지 않는 time constant도 용이하게 분리할 수 있으며, 측정 장비 및 데이터 분석이 비교적 간단하

다는 점에서 현장 측정 기술로 주목할만한 측정법이다.

그러나 이러한 방법들의 현장 적용과 콘크리트 철근 부식 측정법의 확립 및 개선을 위해서는, 부식 속도에 영향을 미치는 많은 실험 조건 및 조건들의 조합에서 분극시험 방법들의 특성 및 측정값에 대한 비교 연구가 필요하나, 아직까지는 많은 연구 결과들이 보고되지 않았다. 본 연구에서는 이 점을 감안, 정전류 펄스 방법과 교류 저항법으로 측정된 콘크리트 철근의 부식 특성을 비교하기 위해, 콘크리트 및 철근에의 산소 접근이 용이하고 수분의 공급이 계속되는 조건 즉, 시편의 일부만을 침지시키는 실험 조건에서 콘크리트의 외부에 위치한 전극들을 사용, 철근 부식 특성을 연구하였다.

2. 실험 방법

전의 보고⁶⁾에서와 같이 철근의 부식 측정에 사용한 전극 중 기준 전극은 Cu-CuSO₄ 전극으로서, ASTM C876-87에 의거 자체 제작, 사용하였다. 이 전극은 포화 CuSO₄ 수용액이 담긴 외경이 50mm인 플라스틱 튜브, 직경이 40mm인 미송(pine) 플러그, 직경과 길이가 각각 6.5, 110mm인 Cu 봉으로 구성된다. 보조 전극과 분극 면적을 한정시키기 위한 guard 전극은 외경이 각각 6.1 및 9.6cm인 Pb ring이며, 이들을 플라스틱 홀더에 매립시켜, 별도의 지지 기구 없이 사용할 수 있도록 하였다.

시편은 시멘트/물/자갈의 비가 1:0.5:3으로 섞어서 만든, 크기가 20×20×10cm³인 콘크리트 블럭이며, 철근은 직경이 9.5mm인 연강을 콘크리트 표면으로부터 5cm 깊이에 매립하였다. 철근과 전극의 전기적 접촉을 위해 액상의 세제로 적신 스폰지를(Fig. 1 참조) 사용하였으며, 적심(wetting) 용액은 물에 희석한 일반 가정용 세제이다. 철근의 부식 특성을 비교하기 위해 콘크리트 블럭을 실험실 대기(lab. air), 수도물, NaCl 1% 수용액, NaCl 3.5% 수용액등에 18개월 동안 노출시켰고, 수용액에 위치시킨 시편들의 경우 용액의 수위를 콘크리트 높이의 1/2이하로 유지하여, 철근이 수용액에 직접 접촉되지 않도록 하였다.

정전류 펄스 실험은 EG & G사의 273A potentiostat을 사용, 부식 전위가 안정화(분당 5mV 이내 변동)된 후에 수행하였으며, 인가한 정전류의 크기

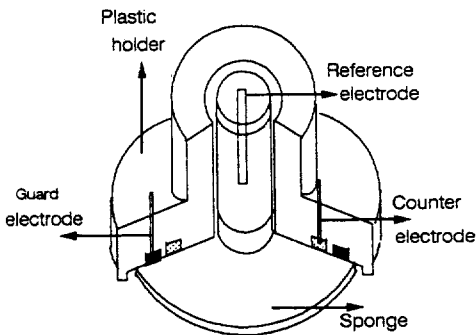


Fig. 1. Sectional view of electrode arrangement for rebar corrosion measurement.

는 시편에 따라 0.7-61.8 μ Acm⁻²로 정하였다. 정전류 펄스 인가 시간은 3sec이고, sampling 간격은 0.75msec로서 총 4000개의 data point를 채취하여 분석하였다. 철근의 분극 면적은 보조 전극의 단면을 수직으로 투영시켜, 이에 해당되는 부분의 철근 표면적으로 계산⁷⁾ 하였으며, 교류 저항(A/C impedance)은 Solatron사의 1255 frequency response analyzer를 사용, 부식 전위에서 측정하였는데, 측정시의 전위의 진동폭은 ± 10 mV이고, 주파수 범위는 10⁻⁴-10⁴Hz이다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 2-5는 각각 실험실 대기, 수도물, NaCl 1% 수용액, NaCl 3.5% 수용액등의 부식 환경에서 18개월 동안 유지한 시편들에 대하여 정전류 펄스를 인가한 동안의 전위 변화 거동을 나타낸다. 4가지 조건에서 공히 정전류인가 초기에는 전위가 부식 전위로부터 급히 상승하고(실제로 수직선으로 나타나나 이 그림들에서는 도시하지 않음), 이후 점차적으로 증가하는 경향을 보이고 있다.

참고로 실험에 사용되었던 시편들의 부식 전위값은 실험실 대기중에 유지한 시편에서는 -253mV,

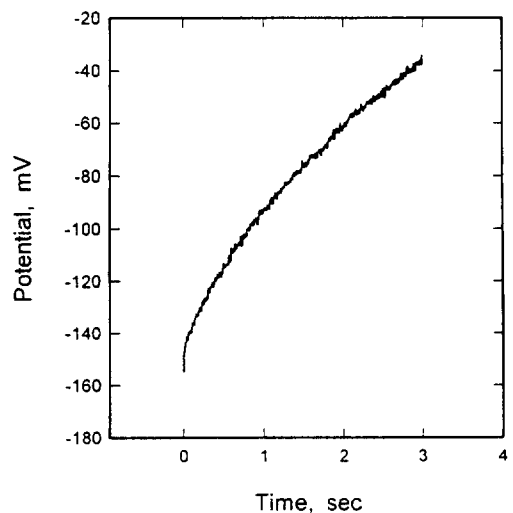


Fig. 2. Galvanostatic pulse transient from concrete rebar specimens exposed to lab. air for 18 months.

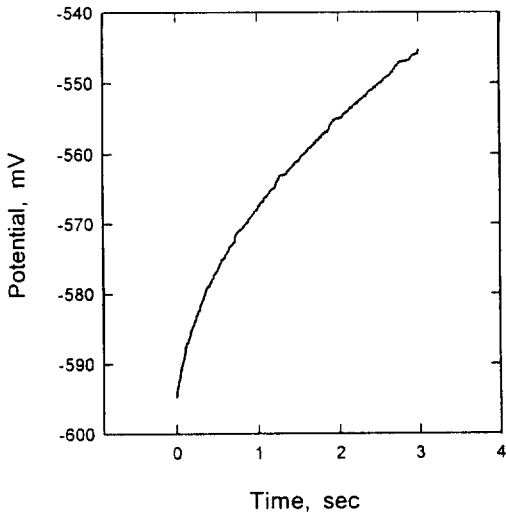


Fig. 3. Galvanostatic pulse transient from concrete rebar specimens exposed to tap water for 18 months.

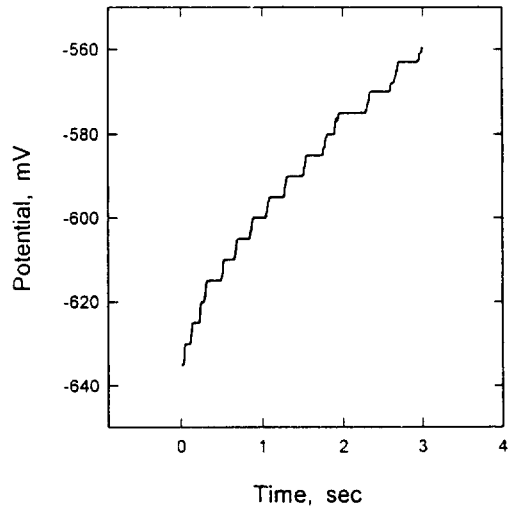


Fig. 5. Galvanostatic pulse transient from concrete rebar specimens exposed to 3.5% NaCl solution for 18 months.

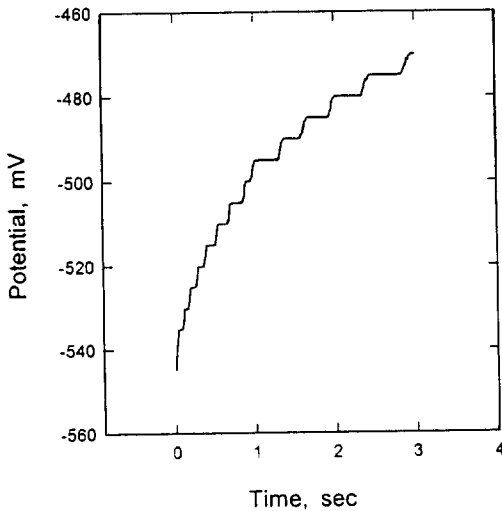


Fig. 4. Galvanostatic pulse transient from concrete rebar specimens exposed to 1% NaCl solution for 18 months.

수돗물에 담근 시편에서는 -618mV, 그리고 1% 및 3.5% NaCl 수용액에 노출시킨 시편에서는 각각 -653, -728mV로서, 실험실 대기 중에서 유지한 시편, 수돗물, 소금물에 담근 시편의 순서로 낮아졌다. 따라서 실험실 대기 중에 유지한 시편보다는 수분의 흡수가 많은 수돗물 속에 침지시킨 시편에

서, 그리고 소금물의 농도가 높을수록 부식 전위는 더 낮았다. 보통 수분이 많이 흡수되어 있는 시편에서의 부식 전위의 저하는 외부로부터 산소의 침투가 차단되어 나타난 산소 부족 상태 발생의 결과인 철근의 depassivation에 의한 것으로⁸⁾ 해석된다. 이러한 경향과 수돗물에 담근 시편 보다 소금물 속에 담근 시편에서 부식전위가 더 낮아지고, 소금물의 농도에 따라 나타난 부식 전위의 차이는 다른 연구 보고⁹⁾와 유사한 결과이다.

또한 시편마다 다소 차이는 있었으나 대략적으로 1.5-3초의 구간에서의 전위 변화를 시간의 제곱근 ($t^{1/2}$)에 대하여 도시하면, 직선적인 관계가 나타났으며, 이는 철근의 부식에서 확산(Warburg impedance) 저항이 개입되어 있음을 나타낸다.⁴⁾ 실험실 대기 중에서 유지한 시편 즉, 부식 전위값(E_{corr})이 높고 교류저항 측정 값도 높은 것으로 나타난 시편에서도 이러한 경향이 관찰된 것은 Newton 등⁴⁾이 보고한 결과와 상이하다.

정전류 펄스 인가 중의 전위 변동 곡선에서 또 하나의 특이한 점은 부식이 심한 것으로 예상되는 소금물에 담근 시편들에서는, 시간이 경과하여도 전위가 변하지 않는 다수의 미소 구간(step)들로 구성되어 있다는 점이다. 실제로 이 시편들의 경

우, 인가 전류의 크기를 실험실 대기중이나 수돗물에 유지시킨 시편에서와 같이 $2.7\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이하로 낮추었을 경우, 전위 변동 곡선이 정전류 인가 초기에 전위가 급히 증가한 후 일정해지는 1개의 구간으로 구성되어 있었으며, 따라서 정전류 펄스 방법으로 분극 저항의 결정이 어려운 형태이었다. 이러한 경향은 Elsner⁵⁾ 등이 보고한 active한 철근의 부식 경향과는 일치하나, Newton⁴⁾ 등이 보고한 경향과는 상반된다. Elsner⁵⁾ 등은 교량에서 부식 전위와 정전류 펄스 인가 중의 전위 변화-시간 곡선의 구배와의 상관 관계를 정성적으로 측정하였으며, 부식 전위가 낮을, 부식이 심한 것으로 관찰된 부위에서는 전위 변화-시간 곡선은 단일한 step으로 나타났으나, 부식이 심하지 않은 부위에서는 시간이 경과함에 따라 부식 전위가 증가하는 것으로 보고하였다. 반면 Newton⁴⁾ 등은 정전류 펄스 인가 중의 전위 변화 곡선이 부식이 심한 시편에서 전위가 짧은 시간 내에 안정화되지 않고, 점진적으로 증가함을 관찰하였으며, 이를 확산 저항에 의한 것으로 해석하고, 이러한 확산에 의해 기여된 부분을 제거한 후 분극 저항을 측정, 보고한 바 있다. 본 연구는 정전류 펄스법과 교류 저항측정법의 비교가 주목적이므로, 부식 전위-시간 곡선이 단일 step으로 나타나는 것을 피하기 위하여 인가 전류의 크기를 증가시켰으나, 부식이 심한 시편들에서는 앞에서 언급한 크기가 미소한 다수의 step이 나타났다. 따라서, 이러한 결과들을 종합해보면 정전류 펄스 시험의 측정 결과는 인가 전류의 크기 및 측정 장비의 정밀도(resolution), sampling rate등에 의해서 큰 영향을 받는 것으로 생각된다.

Table 1은 앞의 정전류 펄스 데이터로부터 구한 각 시편들의 등가 회로 구성 성분의 측정값을 나타낸다. Table 1에 나타낸 등가 회로의 구성 성분

들은 다음과 같은 방법으로 계산하였다. 즉, 정전류 펄스 인가 도중의 임의의 시간 t 에서의 전위, V_t 는 다음의 식¹⁰⁾으로 표시된다.

$$V_t = I_{app} [R_{ct} \{1 - \exp(-t/R_{ct} C_{dl})\} + R_o]$$

이 식에서 I_{app} 는 인가 전류(applied current), R_{ct} 는 전하 이동(charge transfer) 저항, C_{dl} 는 전기 이중층(double layer)의 capacitance이고, R_o 는 ohmic resistance를 나타낸다. 이 천이 곡선을 선형화(linearization)하면 R_o 로부터 R_{ct} 와 C_{dl} 를 분리해낼 수 있다. 즉, V_t 를 최종 안정값(steady state value)인 V_{max} 로부터 감해주면, 다음과 같은 직선식이 얻어진다.

$$\ln(V_{max} - V_t) = \ln(I_{app} R_{ct}) - t/(R_{ct} C_{dl})$$

이 직선식을 $t=0$ 까지 연장하여 $t=0$ 인 축과 만난 점이 $I_{app} R_{ct}$ 가 되고, 구배가 $1/R_{ct} C_{dl}$ 이 되므로 R_{ct} 및 C_{dl} 을 구할 수 있다. 그러나 콘크리트 철근 부식의 경우, 1개 이상의 시간 상수(time constant)를 갖는 RC(저항과 capacitance)의 조합으로 등가 회로가 구성되므로 인해, 위의 식으로 fitting하면 직선으로부터 벗어나는 영역이 생기며, 따라서 1개의 직선식으로 fitting하고 직선의 구배와 $t=0$ 축과의 교점을 구한 후, 전체 곡선에서 이 직선식의 기여 부분을 제거하는 과정을 반복하여, 저항 및 캐피시턴스들을 구하였다. 또한 확산 저항은 Fig. 2-5를 $t^{1/2}$ 에 대하여 도시하여 얻어진 이 직선의 구배 S 로부터 다음 식¹¹⁾에 의해서 Warburg coefficient인 σ 를 계산하였다.

$$\sigma = S(\pi/8)^{1/2} / I_{app}$$

Table 1. Values of equivalent circuit elements obtained from a galvanostatic pulse method

Test condition	R_o (Ω)	σ ($\Omega/\text{sec}^{1/2}$)	R1	R2	R3	C1	C2	C3
						($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)		
Lab. Air	9,300	4,993	3,050	4,990	3,220	12.2	5.4	6.9
Tap Water	581	472	410	462	461	79.9	67.3	50.3
1% NaCl	216	43	68	70	80	541.8	471.6	116.7
3.5% NaCl	155	34	49	67	61	1599.0	802.2	799.3

앞의 table에서 보는 바와 같이, ohmic 저항은 실험실 대기, 수도물, NaCl 1% 수용액, NaCl 3.5% 수용액에 노출시킨 시편에서 각각 9300, 581, 216, 155Ω이며, 다음에 설명할 교류 저항법에서 구한 값(table 1에서 time constant가 가장 큰 것에 해당되는 저항값)들은 각각 3900, 503, 228, 181Ω로서 실험실 대기 중에서 유지한 시편을 제외하고는 큰 차이가 없다. 전하 이동 저항 R_{ct} 는 정전류 펄스법에 의해 구한 값들이 실험실 대기, 수도물, NaCl 1% 수용액, NaCl 3.5% 수용액에 노출시킨 시편에서 각각 3050, 410, 68, 49Ω이며, 교류 저항법에 의한 측정값은 각각 2700, 261, 59, 34Ω로서, 정전류 펄스 방법이 수초에 측정이 완료되는 간이 방법임을 감안하면 교류 저항법에 의한 측정값들에 상당히 근접된 값을 보여 주고 있다.

정전류 펄스법과 교류 저항법에 의한 측정값을 비교하기 위해서는 철근 부식에 있어서의 등가 회로 분석이 필요하다. 그간 콘크리트에 매립된 철근 부식의 등가 회로(equivalent circuit)는 다수 보고된 바 있다. John²⁾ 등은 modified Randles circuit¹²⁾

(즉 ohmic 저항 R_s 에 병렬의 전하 이동 저항 R_{ct} 와 이중층의 캐퍼시턴스인 C_{dl} 이 연결되는 등가 회로)을 보완하여, 전하이동 저항에 직렬로 연결되는 확산 저항(Warburg impedance), ohmic 저항 R_o , 다시 철근과 콘크리트의 계면에 관련된 병렬의 저항(R_f)과 캐퍼시턴스(C_f)를 연결시킨 등가 회로를 제안하였다(Fig. 6(a) 참조). 또한 Newton⁴⁾ 등은 이 등가 회로에 콘크리트의 저항과 캐퍼시턴스를 나타내는 병렬의 R_{con} 과 C_{con} 을 추가시켜 Fig. 6(b), (c)에서와 같은 등가 회로를 제안한 바 있다. 이 등가회로에서 특이한 점은 passive steel(Fig. 6(b))에서 확산 저항을 배제하였다는 점이다.

Fig. 7-10은 교류 저항의 실제 측정 데이터(EIS measured로 표시), 이 들을 등가 회로로 모사한 결과(EIS fitted로 표시), 정전류 펄스 측정 데이터를 등가회로로 모사한 후 다시 도시한 Nyquist plot들이다. 여기서 주목할 점은 실험실 대기 중에 유지한 시편의 경우 정전류 펄스법에서는 확산 저항이 명확히 나타났으나, 교류 저항 측정 데이터에는 확산 저항이 포함된 Fig. 6(c)의 등가 회로로 모사(simulation)할 수 없었다. 따라서 앞에서 제시

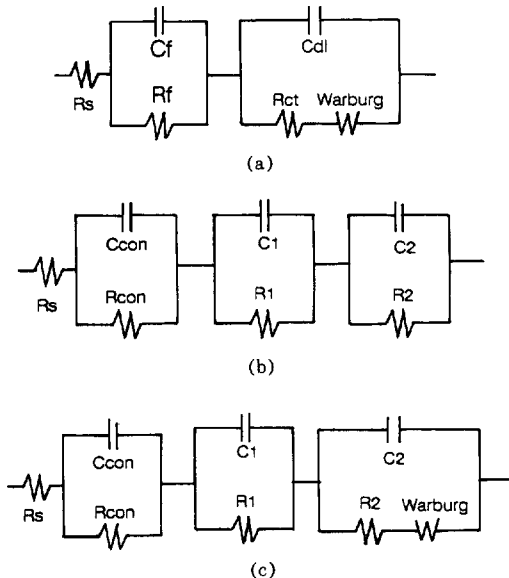


Fig. 6. Equivalent circuits for the simulation of corrosion of steel in concrete. (a) active steel in concrete²⁾; (b) passive steel in concrete⁴⁾; (c) active steel in concrete⁴⁾.

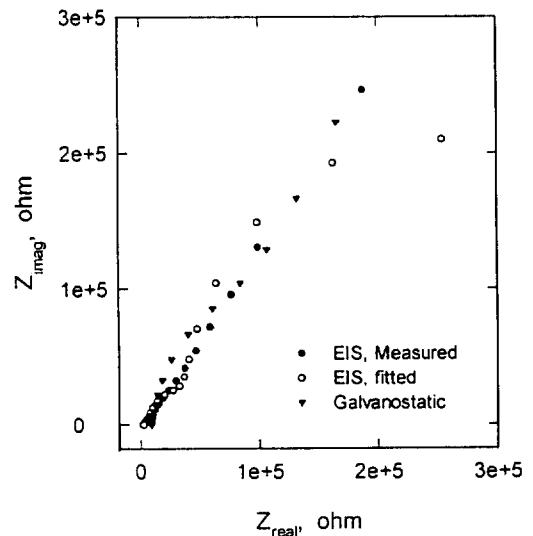


Fig. 7. Comparison between Nyquist plots from galvanostatic pulse data and A/C impedance for concrete rebar specimens exposed to lab. air for 18 months.

한 교류 저항 측정값들 중에서 실험실 대기 중에 유지한 시편의 ohmic 및 분극저항 값들은 Fig. 6 (b)의 등가회로로 모사한 후 계산한 값들이다. 또한 Fig. 7-10에서 대기 중에 유지한 시편(Fig. 7)의 경우, 정전류 펄스 결과는 Fig. 6(c)의 등가 회로로, 교류 저항 모사 결과는 Fig. 6(b)의 등가 회로로 모사한 결과들이며, 여타 시편들은 Fig. 6(c)의 등가 회로로 모사한 후 도시한 결과들이다. 이 그림들에서 보는 바와 같이 교류 저항의 측정 데이터와 등가 회로로 모사한 결과는 주파수가 낮은 영역(그림에서 오른쪽 쪽 부분에 해당)을 제외하고는 비교적 근접된 결과를 보여 주고 있어서, Fig. 6 (c)의 등가 회로가 콘크리트 철근 부식을 나타내는 적합한 하나의 모델이 될 수 있음을 알 수 있으나, 이들의 도시 결과와 정전류 펄스 데이터를 모사, 도시한 결과와는 차이가 크다.

조금 더 상세히 분석해 보면, 교류 저항 측정 결과와 이를 모사한 결과가 주파수가 낮은 영역에서 차이가 더 커짐을 알 수 있다. 이의 한가지 요인은 교류 저항법의 경우 측정 시간이 보통 수 시간에서 수 일이 소요되므로 측정 환경이 변하기 때문

인 것으로 생각된다. 일반적인 수용액 중에서의 부식 실험 또는 매립 전극을 사용하는 콘크리트 철근 부식 측정의 경우에는 측정 환경의 변화를 무

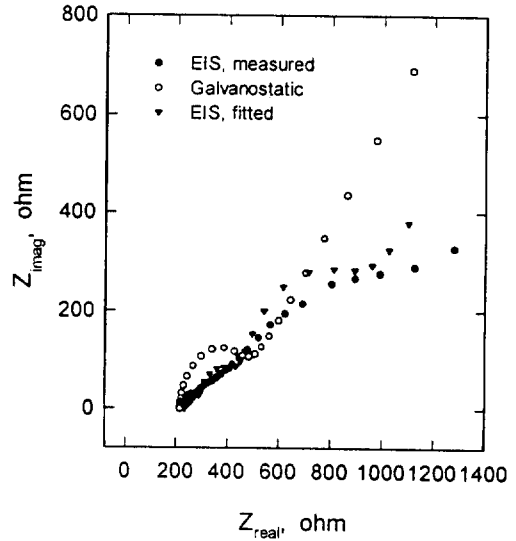


Fig. 9. Comparison between Nyquist plots from galvanostatic pulse data and A/C impedance for concrete rebar specimens exposed to 1% NaCl solution for 18 months.

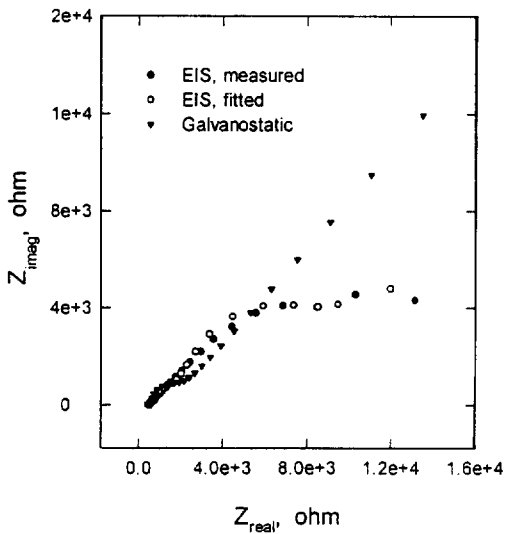


Fig. 8. Comparison between Nyquist plots from galvanostatic pulse data and A/C impedance for concrete rebar specimens exposed to tap water for 18 months.

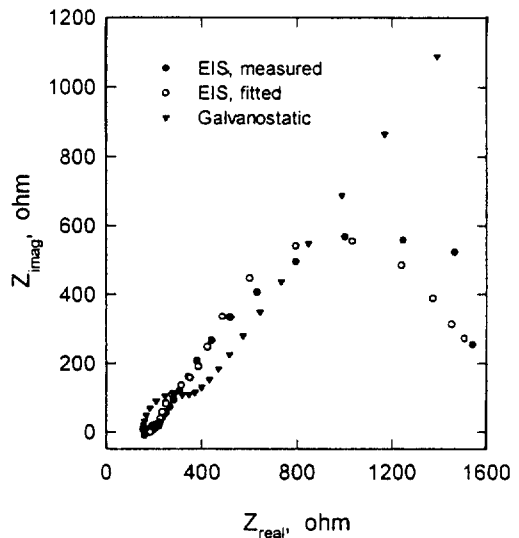


Fig. 10. Comparison between Nyquist plots from galvanostatic pulse data and A/C impedance for concrete rebar specimens exposed to 3.5% NaCl solution for 18 months.

시할 수 있다. 그러나 본 연구의 철근 부식 실험에서와 같이 실험 시작 전에 스폰지를 세제에 적셔 콘크리트 블록위에 놓고, 다시 이 위에 전극들이 위치되는 경우, 장시간이 경과되면 실험 도중에는 스폰지의 교환이나 용액을 공급할 수 없으므로 인하여 스폰지 및 콘크리트가 건조하게 되므로 콘크리트의 저항, 산소의 확산 속도 등이 변할 수 있다. 따라서 본 연구에서와 같이 고주파 영역에서 시작하여 주파수를 낮춰가면서 교류 저항을 측정하는 장비를 사용하는 경우, 저주파 영역의 데이터는 오차가 커 질 수 있다.

이는 또한 정전류 펄스법에 의한 측정 결과와 교류 저항 측정 결과가 큰 차이가 나는 요인으로 작용했을 가능성이 크다. Table 1에 나타낸 정전류 펄스법으로 부터 구한 확산 저항값(table 1 참조) 들은 교류 저항법에 의해 구한 값들 보다 훨씬 더 컸다. 정전류 펄스법에 의해서 구한 확산 저항 측정값들은 교류 저항법에 의해 구한 측정값들 보다 2배 이상이었으며, 확산 저항이 커지면 Nyquist plot이 직선화 된다. 이 영향으로 위의 그림들에서 보는 바와 같이 정전류 펄스법에 의한 측정 결과를 도시한 결과들은 저주파 영역에서 거의 직선에 가까운 형태가 나타나고 있다.

4. 결 론

실험실 대기 중, 수도물, 1% NaCl, 3.5% NaCl 수용액에 노출시킨 콘크리트 철근의 부식 특성을 정전류 펄스 및 교류 저항 측정 방법으로 조사, 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 정전류 펄스 및 교류 저항 측정 방법으로 측정값을 비교한 결과, ohmic 저항은 실험실 대기 중에서 유지한 시편을 제외하고는 큰 차이가 없었으며, 전하 이동 저항은 2가지 방법에서 큰 차이 없이, 모든 시편에서 유사한 값을 얻을 수 있었다.

2. 실험실 대기중에서 유지한 시편의 경우, 정전류 펄스방법에서는 교류 저항 측정 결과와는 상이하게 확산 저항이 있는 것으로 측정되었으며, 여타 시편의 경우도 확산 저항이 정전류 펄스 방법에서 더 크게 측정되었다.

3. Nyquist plot에서 교류 저항의 측정 데이터와 기존의 등가 회로로 모사, 도시 한 결과는 주파수가 낮은 영역에서, 교류 저항 측정 데이터와 정전류 펄스 데이터를 모사, 도시한 결과는 전 영역에서 큰 차이를 보여주었다.

References

1. J. A. Gonzalez, and C. Andrade, *Werk. und Korros.* **29**, 515 (1978).
2. D. E. John, P. C. Searson and J. L. Dawson, *British Corrosion J.*, **16**, No. 2, 102 (1981).
3. S. Feliu, J. A. Gonzalez, C. Andrade and V. Feliu, *Corros. Sci.*, **26**, 961 (1986).
4. C. J. Newton and J. M. Sykes, *Corr. Sci.*, **28**, No. 11, 1051 (1988).
5. B. Elsener and H. Bohni, ASTM STP 1065, 143 (1990).
6. J. J. Kim, J. H. Jung, Y. H. Huh, *This Journal*, **27**, No. 1, 24 (1998).
7. E. Escalante, S. Ito and M. Cohen, Qiu, NIST report NBSIR 80-2012 (1980).
8. H. Arup, *Electrochem. and Corr. Newslett*, **2**, 8 (1979).
9. C. E. Locke and M. D. Boren, Proc. Corrosion/87, paper #117, NACE (1987).
10. D. A. Jones and N. D. Greene, *Corrosion*, **22**, 198 (1966).
11. G. W. Walter, *Corros. Sci.*, **16**, 573 (1976).
12. J. E. B. Randles, *Discuss. Faraday Soc.*, **1**, 11 (1947).