

# 고농도 염화물을 함유하는 혼합시멘트 계에서 철근부식에 따른 미세구조의 변화와 전기화학적 특성

## Microstructure modification and electrochemical properties of steel corrosion in the blended cement systems containing internal chlorides

나 종 윤\*                      이 승 현\*\*                      김 창 은\*\*\*  
Rha, Chong Yoon      Lee, Seung Heun      Kim, Chang Eun

### ABSTRACT

Microstructure modification and electrochemical properties are investigated to estimate the effects of internal chlorides on the steel corrosion in the blended cement systems. According to the test results, slag cement system showed high chloride binding capacity and low corrosion rate. The impedance data showed three distinct arcs from lowest(mHz) frequency to highest (MHz) frequency due to product layer, interfacial reaction and bulk matrix. Through the microstructural investigation, fine steel-matrix interface of slag cement system was observed but rough steel-matrix interface of OPC system was observed. Friedel's salt was thought that the substantial material contributed to the chloride binding of slag cement system.

### 1. 서론

콘크리트 구조물중의 철근부식 및 방식에 대한 전기 화학적 연구가 최근 국내에서도 점차 활발하게 이루어지고 있는데, 이는 이 방법이 구조물에 변화를 일으키지 않고 할 수 있는 부식 측정방법이며 연속적 혹은 불연속적으로 철근부식에 관한 다양한 정보를 얻을 수 있기 때문이다. 콘크리트 내부의 철근부식반응은 전기화학적 반응에 기초하여 일어나며 철근부식에 직접적인 영향을 주는 인자는 중성화와 염소이온의 존재가 주된 것으로 알려져 있다. 이 중 염소이온은 최근 골재의 부족으로 인한 해사의 사용증가, 해양환경, 동절기에 제빙을 위해 뿌려지는 제설제 등 외부로부터 유입되는 extrinsic chloride와 대체원료로서 활용되는 부산자원 및 혼화제 등으로부터 공급되는 internal chloride 형태로 구조물 내의 철근 부식 반응을 가속화시키고 있다. 특히 시멘트 킬른을 소각로를 대체하는 재활용 시스템으로 활용하고자 하는 경우 고농도의 염화물을 함유하는 더스트의 발생을 피할 수 없다. 이러한 더스트의 활용방안이 시멘트 킬른을 재활용 시스템으로 활용하기 위한 선결조건이고 그 중에서도 더스트가 함유하고 있는 염화물에 의한 철근부식이 문제해결의 핵심사항이라 할 수 있다. 그러나 현재까

\* 정회원, 연세대학교 세라믹공학과 대학원

\*\* 정회원, 군산대학교 재료공학과 교수

\*\*\* 정회원, 연세대학교 세라믹공학과 교수

지 선진 각국에서도 이러한 연구는 많이 진행되어 있지 않고 또한 재활용 자원은 각 나라마다 특성에서 큰 차이를 보이므로 독립적이고 충분한 연구가 필요한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 염화물이 개재된 시멘트 시스템의 특성에 대한 연구의 일부분으로, 최근 여러 분야에서 다양하게 이용되고 있는 AC-impedance법을 이용, 염화물 함량에 따른 시멘트 모르타르 내부의 철근부식을 조사하고 전자현미경을 이용하여 계면의 미세구조를 관찰하여 부식층의 형성에 따른 미세구조의 변화와 전기화학적 특성의 관련성을 살펴보고자 하였다. 또한 AC-impedance에 의한 부식특성과 실제 파괴시켜 얻은 부식량을 비교 검토함으로써 염화물에 의한 철근부식 거동을 정량적으로 평가하고자 하였다.

## 2. 실험 개요

### 2.1 사용재료

실험에 사용한 원료는 보통 포틀랜드 시멘트(S사) 단미와 슬래그(P사)를 30wt% 치환한 슬래그 시멘트 그리고 플라이애쉬(S발전소)를 10wt% 치환한 플라이애쉬 시멘트를 사용하였다. 더스트는 시멘트 킬른의 inlet 부위에서 포집한 더스트(S사 D공장 킬른)에 시약급의 KCl을 Cl의 양이 5.0wt% 가 되도록 합성한 더스트를 사용하였다. 합성더스트는 시멘트의 0, 5, 10wt%를 첨가하여 철근부식을 실험하였다. 각각의 화학조성과 기본적인 물성은 표1 에 정리하였다.

### 2.2 실험 및 분석

파괴용 모르타르 공시체는  $\phi 10 \times h15$ cm의 실린더형으로 ASTM G902-92를 참고하여 제작하였다. 물/결합재의 비를 0.6으로 고정하고 고성능 AE 감수제(Rheobuild SP8N, Masterbuilders Co., Korea)를 소량 첨가하여 planetary mixer로 혼합한 후 철근을 실린더의 중심에 오도록 제작하였다. 제조된 공시체는 28일간 양생한 후  $80 \pm 5^\circ\text{C}$ , 포화수증기 분위기에서 180일 까지 촉진 부식실험을 실시하였다. 월별로 파괴용 모르타르 시편을 파괴하여 시멘트 피복을 제거하고 부식면적을 측정된 후 구연산암모늄 용액으로 부식층을 제거한 후 중량변화를 통해 부식발생률을 계산하였다. 매설된 철근을 working electrode으로 하고 SUS를 counter electrode로, 황산동 전극(Cu/CuSO<sub>4</sub>)을 reference electrode로 하는 3단자법으로 Solatron 1287 Potentiostat/Galvanostat 와 Solatron 1260 FRA(frequency response analyzer)를 이용하여 부식된 철근부위의 교류 임피던스를 측정하였다. 우선 working electrode를 전극 평형전위(open circuit potential)에서 안정화시킨 후 교류임피던스를 측정하였다. 철근 부식에 따른 철근과 시멘트 매트릭스 계면의 변화를 살펴보기 위하여 각 측정일에서 파괴된 시편을 절단하여 단면의 미세구조의 변화를 SEM(scanning electron microscopy, Hitachi S-4200)을 이용하여 관찰하였다. 또한 부식층의 화학결합 상태를 XPS(X-ray photo electron spectroscopy, ESCALAB 220i-XL, V.G.scientific Co., England)를 이용하여 분석하였다.

표 1 출발물질의 화학조성과 기본물성

|         | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | SO <sub>3</sub> | ig. loss | KCl  | true density | particle size( $\mu\text{m}$ ) | Blaine (cm <sup>2</sup> /g) |
|---------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----|-------------------|------------------|-----------------|----------|------|--------------|--------------------------------|-----------------------------|
| Cement  | 20.7             | 6.2                            | 3.2                            | 63.6 | 2.2 | 0.1               | 0.8              | 1.9             | 1.4      | -    | 3.15         | 17.2                           | 3496                        |
| Slag    | 34.2             | 15.6                           | 1.1                            | 42.2 | 6.3 | 0.2               | 0.5              | 0.1             | 0        | -    | 2.9          | 10.5                           | 4399                        |
| Fly-Ash | 63               | 21.5                           | 5.6                            | 4.3  | 1   | 0.7               | 1.3              | 0.2             | 1.2      | -    | 2.23         | 45.9                           | 2958                        |
| Dust    | 18.3             | 4.7                            | 2.7                            | 52.7 | 2.3 | 0.1               | 1.4              | 1.6             | 5.7      | 10.5 | -            | 23.8                           | 5139                        |

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 고 농도 염소함유 더스트의 첨가에 따른 철근부식 특성

KCl을 첨가하여 합성한 고 농도 염소 함유 더스트의 함량에 따른 철근 부식특성과 염소결합특성을 조사하여 그림 1에 함께 나타내었다. 더스트의 함량이 증가할수록 부식율은 증가하였다. 염화물의 고

정화능력은 디스트 농도 5%까지는 증가하였으나 그이상의 농도에서는 일정한 값을 나타냈다. 슬래그 시멘트의 경우 가장 낮은 부식특성과 가장 우수한 염소결합능을 나타내었다. 이것은 슬래그가 염소이온을 알루미늄이온과 수화물인 프리델염이 염화물을 고정화시켰기 때문으로 생각된다.

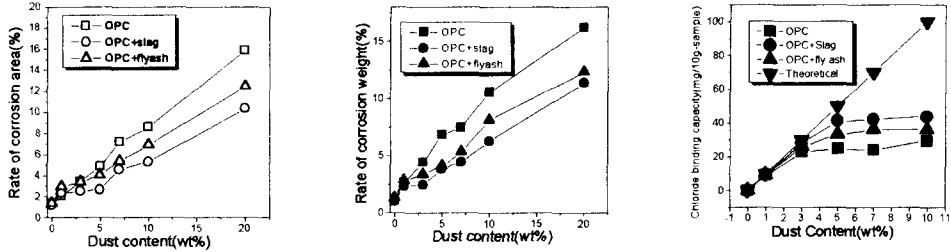


그림 1 디스트 첨가량에 따른 철근부식 특성과 염소결합 특성변화

### 3.2 철근부식에 따른 미세구조의 변화와 전기화학적 특성

KCl을 첨가하여 합성한 고 농도 염소 함유 디스트를 5wt% 첨가한 시편을 60일간 촉진 부식시킨후 임피던스를 측정된 결과를 그림 2에 나타내었다. 매트릭스에 의한 반원이 고주파 영역에서 관찰되었고 저주파 영역에서 전극인 철근의 확산에 의한 선형 Warburg 특성을 관찰할 수 있었다. 부식층에 의한 임피던스로 생각되는 중간주파수 영역의 반원은 charge transfer resistance/double layer capacitance에 의해 형성되는 것으로 부식진행정도가 높을수록 뚜렷하게 관찰되었고 이로부터 슬래그 시멘트에서 부식저항이 가장 큰 것으로 생각되었다. 이와함께 부식에 따른 미세구조 관찰결과를 그림3에 나타내었다. 슬래그 시멘트 시편의 부식층은 C-S-H와 Fe 산화물이 혼재하는 비교적 치밀한 층으로 관찰되었으나 보통시멘트 시편은 부식으로 철근 계면이 거칠게 나타났고 부식층의 미세구조도 훨씬 치밀하지 못한 것으로 관찰되었다.

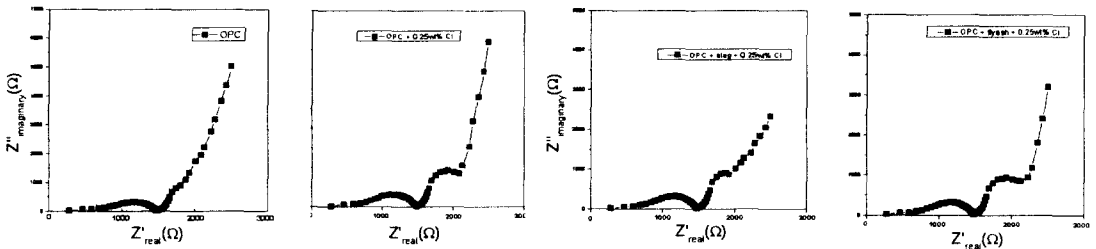


그림 2 부식에 따른 모르타르 시편의 electrochemical Nyquist plots



(A) 슬래그 시멘트+5wt%디스트

(B) 보통시멘트+5wt%디스트

그림 3 철근-시멘트 모르타르 계면의 SEM

### 3.3 염화물의 결합상태

염화물의 화학결합상태를 XPS를 이용하여 분석하여 그 결과를 그림4에 나타내었다. 결합에너지 200~205eV 영역을 narrow scan으로 Cl 2p line을 분석한 결과 내부 염화물이 개재된 시스템에서 염소결합의 본질은 층상구조를 갖는 알루미늄네이트계 수화물의 일종인 프리델염( $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )으로 생각되었다. 슬래그 시멘트의 경우 프리델염 결정내에 위치하는 Cl의 결합에너지를 갖는 고정화된 염화물의 양이 가장 높게 나타났는데 이는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 함량이 높아 프리델 염이 형성될 수 있는 알루미늄네이트 수화물의 생성량이 많고 치밀한 수화구조를 형성하기 때문에 염화물이 고정화되어 존재하는 것으로 생각된다

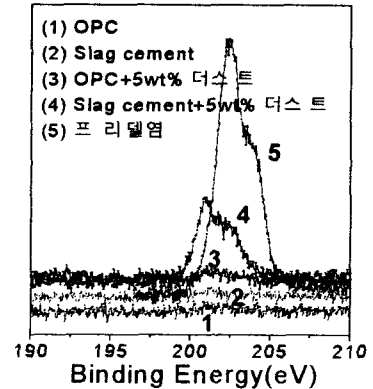


그림 4 각종 시멘트 모르타르의 XPS narrow scan

### 4. 결론

- (1) 더스트의 함량이 증가할수록 염화물의 고정화능력은 감소하고 부식발생율은 증가하였다. 그러나 슬래그 시멘트의 경우 알루미늄네이트계 수화물인 프리델염이 염화물을 고정화시키므로 가장 낮은 부식특성과 가장 우수한 염소결합능을 나타내었다.
- (2) 임피던스 측정결과 저주파 영역의 전형 임피던드 특성과 고주파 영역의 시멘트 매트릭스에 의한 반원형 임피던스가 전형적으로 관찰되었고 부식층에 의한 임피던스로 생각되는 중간주파수 영역의 반원은 부식진행정도가 높을수록 뚜렷하게 관찰되었다. 이로부터 슬래그 시멘트에서 부식저항이 가장 큰 것을 알 수 있었다.
- (3) 슬래그 시멘트 시편의 부식층은 C-S-H와 Fe 산화물이 혼재하는 비교적 치밀한 층으로 구성되어 있으나 보통시멘트 시편은 부식으로 계면이 거칠게 나타났고 부식층의 미세구조도 훨씬 치밀하지 못한 것으로 관찰되었다.
- (4) XPS narrow scan으로 Cl 2p line을 분석한 결과 내부염화물이 개재된 시스템에서 염소결합의 본질은 프리델염으로 판명되었고, 슬래그 시멘트의 경우 알루미늄네이트 수화물의 생성량이 많아 염화물이 고정화되는 것을 알 수 있었다..

### 참고문헌

- 1) S.G. McKenzie, "Techniques for monitoring corrosion of steel in concrete", Corrosion Prevention & Control, February, 1987.
- 2) S.J. Ford, T.O. Mason, "Assignment of features in impedance spectra of the cement-paste/steel system", Cem. and Con. Res., No12, Vol 28, 1998.
- 3) D.D. Edwards, J.H. Hwang, T.O. Mason, "Experimental limitations in impedance spectroscopy ; part V", Solid State Ionics, Vol 99, 1997.
- 4) G.K. Glass, N.R. Buenfeld, "The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete", Corrosion Science, Vol 39, 1997.