

미연탄소분이 플라이 애시 시멘트 모르타르내 철근의 부식에 미치는 영향

하태현*, 배경효, 이현구, 김대경, 하운철
한국전기연구원

Effect on the corrosion of steel by unburnt carbon in fly ash cement mortar

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

Abstract - The increase of carbon contents in fly ashes accelerate the corrosion of steel embedded in ordinary portland cement mortar. Cement losses its identity of colour, when the % of carbon is increased. More than 60[%] area was rusted, when carbon content is increased beyond 8[%] for the exposure period of one year. Comparable corrosion rate with OPC was obtained up to 6[%] carbon level only. The tolerable limit of replacement for various admixed carbon system under aggressive alternate wetting and drying condition with 3[%] NaCl was found to be 6 to 8[%].

1. 서 론

콘크리트 내 철근의 부식은 pH 감소, 중성화, 염화물 침투 등과 같은 여러 가지 요인에 의하여 영향을 받는다. 석탄의 연소로 생기는 재는 포틀랜드 시멘트 콘크리트의 혼화제로 사용되는 제품으로써 주요 산업 중의 하나이다. 건설 산업에서 플라이 애시(FA; Fly Ash)는 혼합 시멘트로써 뿐만 아니라 환경오염을 최소화하는데 많이 활용되고 있다[1]. 플라이 애시는 미연탄소분과 황을 포함하므로 철근의 부식을 가속시킬 수 있다[2]. 안정된 특성과 적절한 양을 가진 플라이 애시를 생산하기위하여 많은 발전소에서는 그들만의 첨단 품질제어 방법을 수행하고 있다. Saraswathy 등은 더 나은 내식성을 위하여 플라이 애시 내에 함유된 미연탄소분과 황을 제거하기 위하여 열적·화학적 촉진법의 필요성을 보고하였다[3]. 화력발전소로부터 생산되는 플라이 애시 내의 탄소 함유량은 연소과정의 효율에 좌우된다. 일반적으로 플라이 애시의 품질을 평가하기위하여 인정된 시험방법은 강열감량법(LOI; Loss on Ignition)이다. 미연탄소분은 강열감량의 원인이 되고 철근 콘크리트 구조물에 사용되는 플라이 애시에 있어 불필요한 성분이다. 플라이 애시 내에 미연탄소분이 존재하면 콘크리트에 여러 가지 중대한 영향을 미친다.

- 콘크리트의 전기전도도를 증가시킨다.
- 플라이 애시를 섞은 모르타르와 콘크리트는 검은색을 띤다[4].
- 플라이 애시 시멘트 풀에 대한 요구량과 모르타르의 유동학적 성질에 영향을 미친다. 왜냐하면 정상적인 반죽질의 풀을 얻기에 필요한 물/(시멘트+플라이 애시)비는 탄소 함유량이 많은 플라이 애시 경우보다 더 크다[5].

Dhir 등은 콘크리트의 수분 감소와 플라이 애시의 미연탄소분 함유량과의 유효한 관계를 발견하였다[6]. 일반적으로 함유량이 증가하면 탄소 함유량이 높은 플라이 애시로 알려져 왔다. 또 한편으로는 Hornain 등은 탄소 함유량이 높은 플라이 애시가 사용되었을 때 기계적 특성에 유리한 결과를 가져온다고 하였다[7]. 또한 염화물 이동과 유효 확산 계수도 영향을 미친다[8]. 많은 나라의 표준시방서에서는 이 파라미터가 탄소 함유량의 평가에 유효하다고 보고 강열감량을 5~12[%]로 제한한다[9]. 플라이 애시 내의 미연탄소분과 그것의 반응성에 대한 중요성은 여러 저자들에게 의하여 연구되었다[10-13]. 모든 저자들은 플라이 애시 혼합 시멘트의 물리적, 화학적 그리고 기계적 특성에 대한 미연탄소분의 영향에 초점을 맞추었으나, 내식성에 대한 언급은 하지 않았다.

본 연구의 목적은 플라이 애시 혼합 시멘트의 내식성에 대한 미연탄소분의 영향을 체계적으로 연구함으로써 플라이 애시의 허용 수준을 예측하는 것이다.

2. 실험

2.1 사용 재료

본 연구 전반에 걸쳐 KS: L 5201:1989에 따르는 보통 포틀랜드 시멘트(OPC; Ordinary Portland Cement)를 사용하였고, ASTM class-F 플라이 애시를 사용하였다. 사용된 OPC와 플라이 애시의 성분은 표 1과 같다.

천연 잔골재는 KS: F 2526: 2002를 따르는 것을 사용하였다. 플라이 애시는 75[μ m] 체로 1차 거르고 90분 동안 약 900[$^{\circ}$ C]에서 노안에서 가열하여 플라이 애시에 존재하는 미연탄소분과 황이 산화물 형태로 제거된 것을 본 연구 전반에 걸쳐 사용하였다. 부식을 촉진하기 위하여 표면적 218[m²/g]를 가지는 활성 탄소를 사용하였다. 실험은 (1) OPC, (2) 80:20 비율의 (OPC + FA) 그리고 (3) 80:20 비율의 (OPC + 2~24[%] 탄소 혼합 FA)에 대하여 수행하였다.

<표 1> OPC와 플라이 애시의 성분

성분	OPC[wt%]	플라이 애시[wt%]
CaO	63.80	3.26
SiO ₂	22.80	51.63
Al ₂ O ₃	5.10	29.40
Fe ₂ O ₃	3.70	5.20
MgO	1.70	2.80
SO ₃	2.00	0.40
LOI	0.80	6.31
기타	0.10	1.00

2.2 실험 방법

2.2.1 전위-시간 거동

원통형의 철근 모르타르(1:3, w/c 0.45) 시험편은 직경 55[mm], 높이 60[mm]이며, OPC, OPC + FA 그리고 OPC + 2~24[%] 탄소 혼합 FA를 1조로 거꾸집에서 제작하였다. 철근 시험편은 직경 12[mm]이며, 연마 후 탈지하여 모르타르 시험편에 매설하였다. 모든 3개 1조의 시험편은 28일 동안 증류수에서 양생시킨 후 건조시켰다. 개로전위(OC; Open Circuit Potential)의 측정에는 10[M Ω]의 입력 임피던스를 가지는 전압계와 포화 칼로멜 기준전극(SCE; Saturated Calomel Electrode)를 사용하여 주기적으로 수행하였다. 전압계의 +단자에 철근(Working Electrode)을 -단자에 포화 칼로멜 기준전극을 연결하였다. 포화 칼로멜 기준전극은 0.04 N NaOH 용액이 들어있는 유리 셀 어셈블리에 넣고, 개로전위는 모르타르 시험편의 표면에 다공질 막으로 되어 있는 유리 셀 어셈블리의 끝을 접촉시키면서 측정하고, 다른 3곳 위치의 평균 전위를 ASTM: C-876:1994에 따라 시간 대비로 그렸다[14]. 모든 시험편은 철근의 부식을 촉진시키기 위하여 3[%] NaCl 용액에 15일 동안 담근 후 15일 동안 건조시키는 과정을 1사이클로 하여 12개월 동안 반복하였으며, 용액은 2주마다 교체하였다. 전위 측정온도는 25 \pm 1[$^{\circ}$ C]의 대기온도에서 OPC, OPC + FA 그리고 OPC + 2~24[%] 탄소 혼합 FA에 대하여 수행하였다.

2.2.2 중량손실법

직경 55[mm], 높이 60[mm]의 원통형 모르타르 시험편은 OPC, OPC + FA 그리고 OPC + 2~24[%] 탄소 혼합 FA를 사용하여 제작하였다. 직경 12[mm], 길이 45[mm]의 철근은 각 모르타르 시험편의 중앙에 매설하였다. 초기에 철근시험편은 염산으로 세척하고 아세톤으로 탈지시킨 후 증류수로 7번 세척하여 건조시켰다. 철근 시험편의 초기 중량은 중량 손실을 측정하기 위하여 Ohaus Explorer 4-digit 전자저울을 이용하여 거꾸집에 넣기 전에 측정하였다. 모르타르 시험편은 1:3 모르타르, w/c 비 0.45로 하여 기계적 진동을 가하면서 반죽을 하였다. 24시간 후 거꾸집을 떼어내고 28일 동안 임의의 오염을 피하기 위하여 증류수에서 양생시켰다. 양생이 끝난 후 모든 시험편은 3[%] NaCl 용액에 완전히 담그고 15일 동안 동일 조건을 유지한 후 다음 15일 동안 실내온도의 공기 중에서 건조시켰으며, 이 과정을 1사이클로 하여 12번 반복하여 수행하였다. 실험은 최소 6개의 동일 시험편에서 수행하고 평균값을 기록하였다. 부식률은 초기와 최종 노출기간사이의 중량 손실값의 차이로 평가하며 식(1)을 이용하여 계산한다[15].

$$\text{부식률} = \frac{87.6W}{DAT} \text{ [mmpy]} \tag{1}$$

여기서 W는 중량손실[mg], D는 사용 재료의 밀도, A는 시험편의 면적[cm²] 그리고 T는 지속시간[h]이다.

2.2.3 육안 검사

노출기간 종료시점에 모르타르 시험편을 부수고 철근을 조심스럽게 꺼내어 육안검사를 하기 쉽게 하였다. 개략적인 부식영역은 눈금 있는 현미경을 이용하여 관찰하였다.

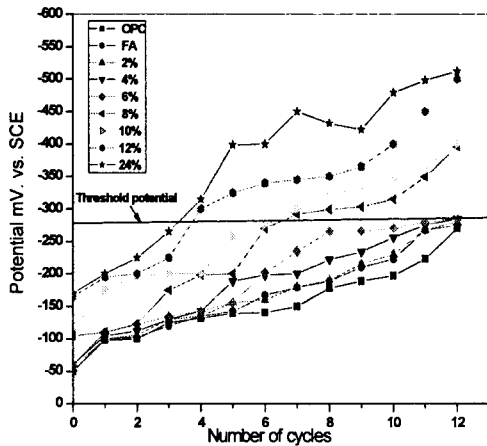
3. 결과 및 고찰

3.1 전위-시간 거동

시간에 따라 주기적으로 포화 칼로멜 기준전극(SCE) 대비 반전지 전위 측정값을 그림 1에 나타내었다. 그림 1에서 3사이클의 노출기간까지 모든 시험편에 매설된 철근은 전위값이 270[mV/SCE]보다 더 양의 값을 나타내므로 완전 부동태 상태에 있다고 볼 수 있다. 3사이클의 노출기간 후 12[%]와 24[%] 탄소 혼합 FA 시험편은 270[mV/SCE]보다 더 음의 전위값을 나타내어 철근이 활성 상태에 있는 것을 나타낸다. 8[%]와 10[%] 탄소 혼합 FA 시험편은 6사이클의 노출기간까지 부동태 상태를 유지하였다. 관심을 끄는 점은 OPC와 2~6[%] 탄소 혼합 FA 시험편이 12사이클의 노출기간까지도 매설된 철근이 부동태 상태를 유지하였다는 것이다. 매설된 철근이 부동태 상태를 유지하는 경향은 다음과 같이 감소하였다.

OPC > 2~6[%] 탄소 > 8~10[%] 탄소 > 12~24[%] 탄소

상기의 관찰로부터 모르타르나 콘크리트 내에 있는 철근의 내식성을 향상시키기 위해서는 플라이 애시 내 탄소 함유량을 억제시키는 것이 절대적으로 필요함이 명백해졌다.



〈그림 1〉 OPC와 각종 탄소 함유 FA에 대한 전위-노출기간의 사이클 수

3.2 중량손실법

OPC, OPC + FA 그리고 OPC + 2~24[%] 탄소 혼합 FA로 제작한 모르타르 내에 매설된 철근에 대하여 계산된 평균 부식률[mmpy]은 표 2와 같다. 표 2에서 OPC에 대한 부식률은 12사이클 종료시점(1년)에서 0.0735[mmpy]로 나타났다. 0.0735[mmpy] 이하의 부식률을 나타내는 시험편은 철근의 내식성이 향상된 것으로 고려될 수 있다. 2[%]와 4[%] 탄소 혼합 FA 시험편의 부식률은 각각 0.0674[mmpy]와 0.0723[mmpy]를 나타내었다. 6[%]와 8[%] 탄소 혼합 FA 시험편의 부식률은 OPC와 비교하였을 때 거의 같게 나타났다. 8[%] 탄소 혼합 FA 시험편이후의 모든 시험편에서는 부식률이 더 높게 나타났다. 예를 들어 12[%]와 24[%] 탄소 혼합 FA 시험편의 부식률은 각각 0.1360[mmpy]와 0.2409[mmpy]를 나타내었다. 모든 시험편 중 24[%] 탄소 혼합 FA 시험편의 부식률이 가장 높게 나타났다. 중량 측정 을 기초로 보다 나은 내식성을 가지는 탄소 함유량의 허용 한계는 6~8[%]임을 알 수 있었다. 모르타르 내 활성화된 탄소에 인하여 부식을 촉진시키는 것은 다음의 산화 반응에 기인한 것이다.



이들 데이터는 콘크리트의 내식성을 향상시키기 위해서는 플라이 애시 내의 미연탄소분 함유량을 억제해야할 필요성을 예증한 것이다.

〈표 2〉 부식에 의한 철근의 중량손실

시험편	부식률[mmpy]
OPC	0.0735
OPC + FA	0.0557
OPC + 2[%] 탄소 혼합 FA	0.0674
OPC + 4[%] 탄소 혼합 FA	0.0723
OPC + 6[%] 탄소 혼합 FA	0.0734
OPC + 8[%] 탄소 혼합 FA	0.0735
OPC + 10[%] 탄소 혼합 FA	0.0995
OPC + 12[%] 탄소 혼합 FA	0.1360
OPC + 24[%] 탄소 혼합 FA	0.2409

3.3 육안 검사

여러 가지 시험편에 대한 육안 관찰 데이터는 표 3에 나타내었다. 표 3에서 OPC의 경우 부식영역은 30[%]였지만 탄소가 혼합된 다른 시험편에서는 부식영역이 증가하였다. 8[%] 탄소 혼합 FA 시험편까지는 부식영역이 40[%]이며, 그 이상은 부식영역이 60[%] 이상이었다.

〈표 3〉 부식영역의 정성적 평가

시험편	부식영역[%]
OPC	30
OPC + FA	30
OPC + 2[%] 탄소 혼합 FA	32
OPC + 4[%] 탄소 혼합 FA	34
OPC + 6[%] 탄소 혼합 FA	32
OPC + 8[%] 탄소 혼합 FA	40
OPC + 10[%] 탄소 혼합 FA	60
OPC + 12[%] 탄소 혼합 FA	65
OPC + 24[%] 탄소 혼합 FA	65

4. 결 론

본 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 플라이 애시 내에 탄소 함유량이 증가하면 보통 포틀랜드 시멘트에 매설된 철근은 심한 부식의 영향을 받았다.
- (2) 탄소 함유량이 증가하였을 때 시멘트는 고유의 색상을 잃었다.
- (3) 1년의 노출기간동안 탄소 함유량이 8[%] 초과하여 증가하면 60[%] 이상의 영역에서 부식이 발생하였다.
- (4) 중량손실법에 의하여 구한 부식률에서 OPC와 비교되는 부식률은 6[%]까지의 탄소 함유량에서 얻었다.
- (5) 3[%] NaCl 용액으로 침수와 건조를 반복하는 열악한 환경 하에 있는 각종 탄소 혼합 시험편의 경우 탄소 함유량의 허용한계는 6[%]와 8[%] 사이가 되어야함을 알 수 있었다.

[참 고 문 헌]

- [1] Kumar Mehta P, Paulo JM., "Concrete-microstructure, properties and materials". Monteiro, Indian Concrete Institute, 1999.
- [2] Muralidharan S, Saraswathy V, Thangavel K, Srinivasan S., "Competitive role of inhibitive and aggressive ions in the corrosion of steel in concrete", J Appl Electrochem, vol. 30, pp. 1255-1259, 2000.
- [3] Saraswathy V, Muralidharan S, Thangavel K, Srinivasan S., "Activated fly ash cements: tolerable limit of replacement for durable steel reinforced concrete", Adv Cement Res, vol. 14, pp. 9-16, 2002.
- [4] Wesche K, editor., Fly ash in concrete: properties and performance, report of technical committee- 67-FAB, E&EN spon, London, 1991.
- [5] Osbaeck B., In: Proceedings of the second CANMET/ACI, international conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete, Madrid, Spain, 1986.
- [6] Dhir RK, Hubbard FH, Munday JGL, Jones MR, Duerden SL., "Contribution of PFA to concrete workability and strength development", Cement Concrete Res, vol. 18, pp. 277-289, 1988.
- [7] Hornain H, Miersman F, Marchand J., In: Proceedings of the 4th CANMET/ACI international conference on fly ash, silica fume and slag and natural pozzolans in concrete, Istanbul, Turkey, 1992.
- [8] Bloem PJC, Sciarone BJC., In: Proceedings of the 5th CANMET/ACI international conference of fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete, Milwaukee, USA, 1995.
- [9] Mehta PK., In: Proceedings of the second CANMET/ACI international conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete, Madrid, Spain, 1986.
- [10] Hurt RH, Gibbins JR., "Residual carbon from pulverized coal fired boilers: size distribution and combustion reactivity", Fuel, vol. 74, pp. 471-480, 1995.
- [11] Elizabeth Freeman, Yu-Ming Gao, Robert Hurt, Eric Suuberg, "Interactions of carbon containing fly ash with commercial air-entraining admixtures for concrete", Fuel, vol. 76, pp. 761-765, 1997.
- [12] Paya J, Monzo J, Borrachero MV, Ferris E, Amahjour F., "Thermogravimetric methods for determining carbon content in fly ashes", Cement Concrete Res, vol. 28, pp. 675-686, 1998.
- [13] Varey JE., "Source determination and reactivity of unburnt carbon in fly ash", Coal Sci Technol, vol. 24, pp. 643-646, 1995.
- [14] Standard test method for half-cell potentials of uncoated reinforcing steel in concrete, ASTM: C876-1994.
- [15] Muralidharan S, Saraswathy V, Merlin Nima SP, Palaniswamy N., "Evaluation of a composite corrosion inhibiting admixtures and its performance in Portland pozzolona cement", Mater Chem Phys, vol. 86, pp. 298-306, 2004.