

# 미연탄소분이 플라이 애시 시멘트 모르타르 내 철근의 부식에 미치는 영향

論 文

56-2-17

## Effect on the Corrosion of Steel by Unburnt Carbon in Fly Ash Cement Mortar

河泰玟<sup>†</sup> · 裴廷孝<sup>\*</sup> · 金大景<sup>\*\*</sup> · 李鉉求<sup>\*\*\*</sup> · 河閔哲<sup>\*\*\*</sup>

(Tae-Hyun Ha · Jeong-Hyo Bae · Dae-Kyeong Kim · Hyun-Goo Lee · Yoon-Cheol Ha)

**Abstract** - The increase of activated carbon contents in fly ashes accelerate the corrosion of steel embedded in ordinary portland cement(OPC) 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[%].

**Key Words:** Fly Ash, Activated Carbon, Corrosion of Steel

### 1. 서 론

콘크리트 내 철근은 pH 감소, 중성화, 염화물 침투 등과 같은 여러 가지 요인에 의하여 부식이 발생 할 수 있다. 석탄의 연소로 생기는 재는 포틀랜드 시멘트 콘크리트의 혼화재로 사용되는 주재료 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]. 대다수의 발전소에서는 플라이 애시의 특성이 안정되고 적정한 양의 미연탄소분과 황이 포함되도록 자체적인 첨단 품질제어 방법을 시행하고 있다[3]. Saraswathy 등은 내식성 향상을 목적으로 플라이 애시 내에 함유된 미연탄소분과 황을 제거하기 위하여 열적·화학적 촉진법의 필요성을 보고하였다[4]. 화력발전소로부터 생산되는 플라이 애시 내의 탄소 함유량은 연소과정의 효율에 좌우된다. 일반적으로 플라이 애시의 품질을 평가하기 위하여 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. 즉,

- 콘크리트의 전기전도도를 증가시킨다.
- 플라이 애시를 섞은 모르타르와 콘크리트는 검은색을 띤다[5].

• 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[6].

Dhir 등은 콘크리트의 수분 감소와 플라이 애시의 미연탄소분 함유량과의 유효 관계를 발견하였다[7]. 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[8]. 또한 염화물 이동과 유효 확산 계수도 영향을 받는다[9]. 여러 나라의 표준시방서에서는 이 파라미터가 탄소 함유량의 평가에 유효하다고 보고 강열감량을 5~12[%]로 제한하고 있다[10]. 플라이 애시 내의 미연탄소분과 그 반응성에 대한 중요성은 여러 저자들에 의하여 연구되었다[11 - 14]. 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. 부식 실험

#### 2.1 사용 재료

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

천연 잔골재는 KS: F 2526: 2002에 적합한 것을 사용하였다. 플라이 애시는 75[ $\mu$ m] 체로 1차 거르고 90분 동안 약

<sup>†</sup> 교신저자, 正會員 : 韓國電氣研究院 電力研究團 責任研究員  
E-mail : thha@keri.re.kr

<sup>\*</sup> 正會員 : 韓國電氣研究院 電力研究團 責任研究員 · 工博

<sup>\*\*</sup> 正會員 : 韓國電氣研究院 電力研究團 責任研究員

<sup>\*\*\*</sup> 正會員 : 韓國電氣研究院 電力研究團 先任研究員

接受日字 : 2006年 10月 13日

最終完了 : 2006年 12月 4日

900[°C]에서 노안에서 가열하여 플라이 애시에 존재하는 미연탄소분과 황을 산화물 형태로 제거시켰다. 부식을 촉진하기 위하여 표면적 218[m<sup>2</sup>/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

Table 1 Composition of OPC and fly ash

성분	OPC[wt%]	플라이 애시[wt%]
CaO	63.80	3.26
SiO <sub>2</sub>	22.80	51.63
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.10	29.40
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.70	5.20
MgO	1.70	2.80
SO <sub>3</sub>	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(시멘트:모래비=1:3, 물/시멘트비(w/c비)=0.45) 시험편은 직경 55[mm], 높이 60[mm]이며, OPC, OPC + FA 그리고 OPC + 2~24[%] 탄소 혼합 FA를 1조로 거푸집에서 제작하였다. 철근 시험편은 직경 12[mm]이며, 연마 후 탈지하여 모르타르 시험편에 매설하였다. 모든 3개 1조의 시험편은 28일 동안 증류수에서 양생시킨 후 건조시켰다. 개로전위(OCV; Open Circuit Potential)의 측정은 10[MΩ]의 임피던스 값을 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[15]. 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 측정은 25±1[°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 두 번 세척하여 건조시켰다. 철근 시험편의 초기 중량은 중량 손실을 측정하기 위하여 Ohaus Explorer 4-digit 전자저울을 이용하여 거푸집에 넣기 전에 측정하였다. 모르타르 시험편은 1:3 모르타르, w/c 비 0.45로 하여 기계적 진동을 가하면서 반죽을 하였다. 24시간 후 거푸집을 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 중량손실값의 차이로 평가하며 식(1)을 이용하여 계산한다[16].

$$\text{부식률} = \frac{87.6W}{DAT} [\text{mmpy}] \quad (1)$$

여기서 W는 중량손실[mg], D는 사용 재료의 밀도, A는 시험편의 면적[cm<sup>2</sup>] 그리고 T는 지속시간[h]이다.

### 2.2.3 육안 검사

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

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 전위-시간 거동

포화 칼로멜 기준전극(SCE) 대비 모르타르 내 철근의 전위 측정값은 그림 1과 같다. 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.

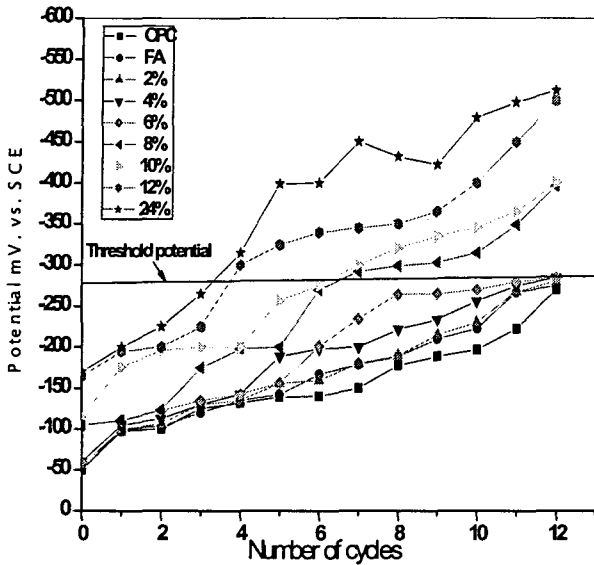
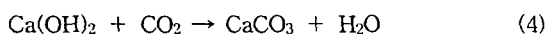


그림 1 OPC와 각종 탄소 함유 FA에 대한 전위-노출기간  
Fig. 1 Potential vs. number of cycles of exposure for OPC and fly ash with different percentages of carbon

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 측정용 기초로 보다 나은 내식성을 가지는 탄소 함유량의 허용 한계는 6~8[%]임을 알 수 있었다. 모르타르 내 활성화된 탄소를 인하여 부식을 촉진시키는 것은 다음의 산화 반응에 기인한 것이다.



이들 데이터로부터 콘크리트의 내식성을 향상시키기 위해

서는 플라이 애시 내의 미연탄소분 함유량을 억제해야할 필요성이 입증되었다.

표 2 부식에 의한 철근의 중량손실

Table 2 Gravimetric weight loss of rebar due to corrosion

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. 이 실험결과로부터 앞의 다른 실험에 대한 유효성이 재차 입증되었다.

표 3 부식영역의 정성적 평가

Table 3 Qualitative estimations of corroded area

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 포트랜드 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] 이태식, 분차석, 김경석, 남창우, 이규철, "석탄연소 보일러용 분진의 전기집진특성", 대한전기학회논문지, 제 48C권, 6호, pp.475-482, 1999. 6.
- [4] 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.
- [5] Wesche K, editor., Fly ash in concrete: properties and performance, report of technical committee-67-FAB, E&EN spon, London, 1991.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] Bloem PJC, Sciarone BJG., In: Proceedings of the 5th CANMET/ ACI international conference of fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete, Milwaukee, USA, 1995.
- [10] 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.
- [11] Hurt RH, Gibbins JR., "Residual carbon from pulverized coal fired boilers: size distribution and combustion reactivity", Fuel, vol. 74, pp. 471-480,

- 1995.
- [12] 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.
- [13] Paya J, Monzo J, Borrachero MV, Perris E, Amahjour F., "Thermogravimetric methods for determining carbon content in fly ashes", Cement Concrete Res, vol. 28, pp. 675-686, 1998.
- [14] Varey JE., "Source determination and reactivity of unburnt carbon in fly ash", Coal Sci Technol, vol. 24, pp. 643-646, 1995.
- [15] Standard test method for half-cell potentials of uncoated reinforcing steel in concrete, ASTM: C876-1994.
- [16] 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.

**저 자 소 개**



**하 태 현 (河 泰 玼)**

1962년 12월 20일생. 1987년 동아대 전기공학과 졸업. 1989년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2001년~현재 한국해양대 대학원 기관시스템공학과 박사과정. 1989년~현재 한국전기연구원 전력연구단 책임연구원  
 Tel : 055-280-1366  
 E-mail : thha@keri.re.kr



**배 정 효 (裴 廷 孝)**

1964년 1월 6일생. 1986년 경북대 전자공학과 졸업. 1988년 동 대학원 전자공학과 졸업(석사). 2001년 한국해양대 대학원 기관시스템공학과 졸업(공학박사). 1989년~현재 한국전기연구원 전력연구단 책임연구원  
 Tel : 055-280-1362  
 E-mail : jhbae@keri.re.kr



**김 대 경 (金 大 景)**

1958년 2월 20일생. 1981년 부산대 전기 기계공학과 졸업. 1983년 한양대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1999년~현재 영국 UMIST 박사과정. 1984년~1987년 현대엔지니어링 사원. 1987년~현재 한국전기연구원 전력연구단 책임연구원

Tel : 055-280-1360

E-mail : dkkim@keri.re.kr



**이 현 구 (李 鉉 求)**

1971년 8월 8일생. 1995년 충남대 전기공학과 졸업. 1997년 충남대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2005년~현재 부산대 대학원 전기공학과 박사과정, 1997년~현재 한국전기연구원 전력연구단 선임연구원

Tel : 055-280-1364

E-mail : leehg@keri.re.kr



**하 윤 철 (河 閔 哲)**

1971년 7월 5일생. 1997년 서울대 자원공학과 졸업. 1999년 동 대학원 자원공학과 졸업(석사), 1999년~현재 서울대 재료공학부 박사과정, 2002년~현재 한국전기연구원 전력연구단 선임연구원

Tel : 055-280-1368

E-mail : ycha@keri.re.kr