

황 함유 석탄회 콘크리트 몰탈에서의 강관의 부식

최 영 식 · 강 탁

서울대학교 금속공학과, 신소재공동연구소

Corrosion of Steel Tubes burried in Sulfo-Calcic Fly Ash Concrete Mortar.

Young-sik Choi and Tak Kang

Department of Metallurgical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742

Sulfo-calcic fly ashes which are the solid residues from a fluidized bed combustor containing crushed limestone are used as a cement admixture for the hypocaust applications. But the steel tubes burried in that fly ash cement mortar are perforated within a few months even in the high pH environment. It is considered that the severe pitting corrosion is attributed to the presence of less-oxidized sulfur species, probably thiosulfates which may oxidize on the surface of passivated steel tubes and hinder the formation of passive films.

1. 서 론

일반적으로 시멘트 몰탈 중에서는 철이 부식되지 않는다. 시멘트 몰탈 중의 철이 부식으로부터 보호되는 것은 시멘트 몰탈이 철의 부식에 필요한 산소와 물의 침입에 대해서 물리적 장벽으로 작용하기도 하지만 그 보다도 몰탈 내부가 철의 부동태화를 촉진하는 고 알칼리성 환경이기 때문이다. 시멘트 몰탈 내에서는 가수분해에 의해, 사용한 시멘트의 약 30%가 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 로 변하여 시멘트 몰탈 내부의 pH가 12~13까지 올라간다.¹⁾ 그런데 유동층 보일러에서 발생하는 석탄회를 주원료로 한 콘크리트 몰탈을 바닥재로 사용한 주택 건설현장에서 이 몰탈에 매립된 온수 강관의 부식이 심하여 누수되는 사고가 발생하였다. 3mm 두께의 강관이 시멘트 몰탈에 매립된 지 6개월 만에 누수가 될 정도로 부식된

다는 것은 매우 특이한 현상이다. 몰탈 중에 껴 소이온이 지나치게 많이 포함되어 있거나 몰탈이 경화된 후에도 탄산가스가 침투해 들어가 몰탈의 pH가 낮아지면 철의 부동태 막이 파괴되면서 철이 부식된다는 것은 잘 알려져 있다. 그 외에도 철 구조물이 설치되어 있는 땅 속에 누설전류가 흐르면 몰탈에 매립되어 있는 철이 부식될 수 있다.

이 연구에서는 건설 현장에서 발생한 부식의 원인이 될 수 있는 인자들을 검토하기 위하여 부식된 시편의 현미경 관찰, 사용한 몰탈재료에 대한 화학분석 및 전기 화학적 방법 등을 이용하여 부식의 원인을 알아 보고자 하였다.

2. 연구방법

건설 현장을 방문하여 매설 강관의 부식 전위

를 측정하고 누수부분의 몰탈을 제거하여 강관의 부식 실태를 조사하였다. 현장 조사에서 강관의 부식이 석탄회를 사용한 몰탈 내에서만 발생하였음을 확인하고 이 몰탈을 채취하여 증류수로 침출하여 그 침출액의 pH와 염소이온의 함량을 분석하였다. 한편 몰탈의 원료인 석탄회에 대해서도 같은 분석을 하였다. 이 침출액에 탄소강관을 침지하여 부식전위의 변화를 재고 백금전극을 써서 침출액의 동전위 분극곡선을 측정하였다. 염소이온의 분석에는 Waters사의 HPLC (Detector : Waters 431, Injector : Waters U6K)를 사용하였고 부식전위와 분극곡선의 측정에는 EG & G Park사의 273 포텐서스타트를 이용하였다. 동전위 분극실험을 할 때는 전위를 정지전위보다 150mV 낮은 데서부터 1mV/sec의 속도로 1.5V(vs.SCE)까지 상승시키면서 전류를 측정하였다.

공급받은 석탄회는 CaO 66.7%, Al₂O₃ 2.45%, MgO 2.18%, SiO₂ 1.12% 및 산화철, K₂O, Na₂O가 소량씩 포함되어 있는 것으로 분석결과가 같이 제출되었다. 이 석탄회는 유동층 보일러에서 석탄을 태울 때 다량의 CaO 분말을 투입하여 아황산 가스를 고체 CaSO₄로 포집하면서 생긴 것으로 CaSO₄와 함께 미반응 CaO가 많이 포함되는데 이 두 성분에 대한 정량분석결과는 없었다.

3. 결과 및 고찰

건설현장에 매설된 강관의 부식전위를 측정한 결과 포트랜드 시멘트몰탈에 매설된 강관의 전위는 구리-황산구리 전극을 기준으로 -0.2V 이상이었으나 석탄회 몰탈에 매설된 강관은 -0.4V 이하의 값을 나타내었다. 시멘트 몰탈 중에서 철의 전위가 -0.35V 보다 더 큰 음의 값을 나타내면 부식이 진행되고 있을 확률이 90%에 달한다고 알려져 있으며²⁾ 실제로 이런 부분의 강관을 노출시키면 2 내지 5mm 두께의 몰탈이 부착되어 있는 위로 붉은 녹이 드러나 보인다. 이

부분의 몰탈을 떼어내면 강관이 파이듯이 부식되어 있는데 강관에 칠해져 있던 광명단 도장막은 그대로 남아 있고, 그 도장막의 밑에서 부식이 진행되며 일부의 부식 생성물이 광명단 위로 스며나와 몰탈과 섞여져 있음을 볼 수 있다. 부식된 강관의 단면을 보면 광명단 도장층 밑으로 부식이 넓게 진행되기도 하지만 그 중에서도 한 지점에 부식이 집중되어 심한 공식을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이러한 공식이 일어난 부위는 강관의 용접부인 경우도 있으나 용접부가 아닌 곳에서도 심한 부식이 일어나고 있어서 강관 자체의 결함으로 볼 수는 없었다. 또한 강관의 전위가 몰탈 종류에 따라서만 달라지고, 몰탈의 종류가 같을 때는 매설위치의 영향을 받지 않으므로 누설전류에 의한 부식의 가능성도 배제할 수 있었다.

석탄회를 포함한 몰탈이나 또는 그 원료인 석탄회를 증류수로 침출한 용액의 pH는 모두 12.5로 철의 부동태 피막이 형성되는 알카리 영역이었으며 또한 이온 크로마토그래피를 이용하여 분석해보면 석탄회 몰탈에 함유된 염소이온의 양은 중량 백분율로 0.01~0.02% 이므로 염소이온이 큰 문제를 일으키지 않을 것으로 예상되었다. 그러나 부식이 심한 강관 표면에 붙어 있는 몰탈과 부식생성물을 떼어내 같이 분쇄한 후 염소이온의 양을 분석한 결과 0.10%로 매우 높았고 또 그 용액의 pH는 9.8로서 부동태가 파괴되는 환경이었다. 따라서 이 상태에서는 강관의 부식이 계속되리라고 판단된다. 그러나 이러한 높은 염소이온 농도와 낮은 pH는 이미 공식이 많이 진행된 결과 때문일 것이다. 공식이 진행될 때는 그 반응기구의 특성상 염소이온이 공식 부위로 유입이 되며 또한 철의 가수분해로 인해 pH가 낮아지는 것은 잘 알려져 있다.¹⁾

한편 석탄회 몰탈 침출액에 포함되어 있는 양이온을 ICPS로 분석하여 보면 대개의 양이온은 Ca²⁺이고 소량의 K⁺, Al³⁺ 등 부식을 일으키지 않는 원소들만이 검출되어 포트랜드 시멘트 몰

탈의 침출용액과 거의 같았다. 이온 크로마토그래피로 음이온을 분석한 결과 SO_4^{2-} 이온이 다량 검출되었으나 이는 석탄회가 석탄의 연소시 발생하는 아황산가스를 CaO와 반응시켜 $CaSO_4$ 등으로 만든 재를 포함하고 있으므로 당연한 결과이고 또 이 $CaSO_4$ 는 에트링자이트(ettringite)를 형성한다는 문제는 있으나 직접적인 부식성이 없다.³⁾

포트랜드 시멘트, 석탄회 및 석탄회 몰탈을 분쇄한 분말을 증류수로 반죽하여 만든 페이스트에 탄소강판을 담궈 그 전위를 측정된 결과는 Fig. 1과 같다. 시멘트 몰탈에서는 강판의 전위가 초기의 낮은 전위로 부터 급격히 상승한 후에도 계속 상승하여 강판이 부동태화 됨을 알 수 있다. 그러나 석탄회나 석탄회 몰탈의 페이스트에서는 부동태가 초기에 형성되다가 불안정해지면서 부식전위가 음의 방향으로 감소하는 양상을 보여준다. 이러한 현상은 부동태가 파괴되는 현상으로 인한 것이며, 이것으로부터 공식의 발생을 예측할 수 있다. 그런데 석탄회의 주

성분인 CaO에 $CaSO_4$ 를 20% 혼합하여 만든 페이스트에서는 시멘트 몰탈에서와 같이 강판의 전위가 꾸준히 증가한다.

석탄회 몰탈을 침출한 용액에 백금을 작업전극(working electrode), 탄소봉을 대전극(counter electrode)으로 사용하여 동전위 분극 곡선을 그려보면 Fig. 2와 같다. 이 곡선과 $Ca(OH)_2$ - $CaSO_4$ 포화용액에서의 분극곡선을 비교해 보면 석탄회 몰탈의 산화환원 전위가 더 낮고, $Ca(OH)_2$ - $CaSO_4$ 포화용액에서는 0.5V 이상 되어야 산화전류가 급증하며 산소가 발생하는데 석탄회 몰탈 용액에서는 0.2V에서부터 전류가 증가하기 시작하여 0.4V에서 0.5V 사이에서 많은 산화전류가 흐른다. 이로 부터 석탄회 몰탈에는 산소가 발생하기 전에 산화되는 물질이 있음을 알 수 있다.

이 석탄회가 나오는 유동층 연소로에서 아황산 가스가 제거되는 반응은 다음과 같다.

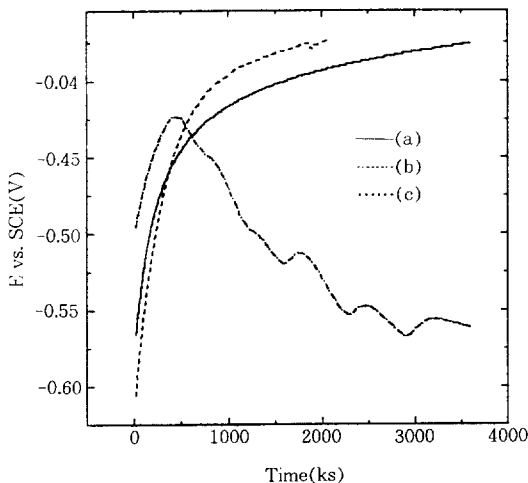
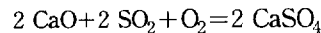


Fig. 1. Variation of corrosion potentials of steel plates immersed in the pastes of (a) portland cement mortar, (b) CaO- $CaSO_4$ mixture and (c) the fly ash mortar.

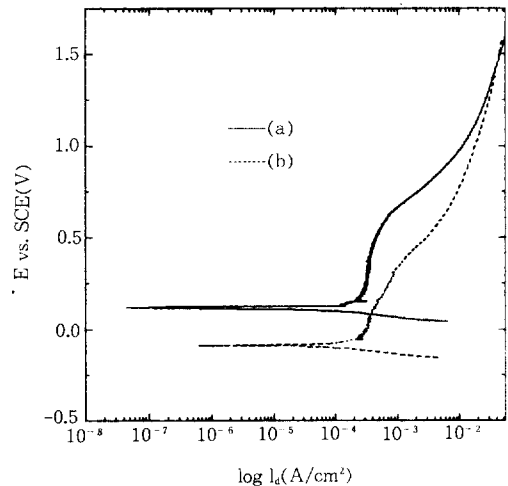


Fig. 2. Polarization curves measured in (a) CaO- $CaSO_4$ saturated solution and (b) the leaching solution of fly ash mortar with Pt working electrode and graphite counter electrode.

이러한 연소로에서 나오는 석탄회에는 포함되는 황은 대부분이 CaSO_4 로 되지만 일부는 환원된 상태로 존재하여 가장 환원이 많이 된 CaS 상태로도 존재한다는 보고가 있다.⁴⁾ 그렇다면 석탄회에는 황산염 외에도 아황산염, 폴리황산염, 티오황산염등 완전히 산화되지 않은 황산화물들이 포함될 수 있을 것이다. 이들 물질에 대한 정량분석은 하지 못하였으나 용액에 황산을 가할 때 SO_2 의 냄새가 나는 것을 볼 때 SO_3^- 나 S_2O_3^- 이온이 있음을 정성적으로 확인할 수 있었다.⁵⁾ 특히 칼슘의 티오황산염은 물에 쉽게 용해되며 수용액에서는 공기 중의 산소에 의해 산화되어 황산염으로 되는 환원제이다. 이 티오황산염은 S_4O_6^- , SO_3^- 를 거쳐 SO_4^- 로 산화되므로 정확한 산화전위를 알 수 없으나 CaO-CaSO_4 포화용액에 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 각각 0.05g, 0.4g, 2g 첨가하여 산화분극 곡선을 그려보면, Fig. 3과 같이 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 의 첨가량이 증가함에 따라 평형전위는 낮아지며 산화전류가 점차 증가하며 Fig. 2의 석탄회 몰탈을 침출한 용액의

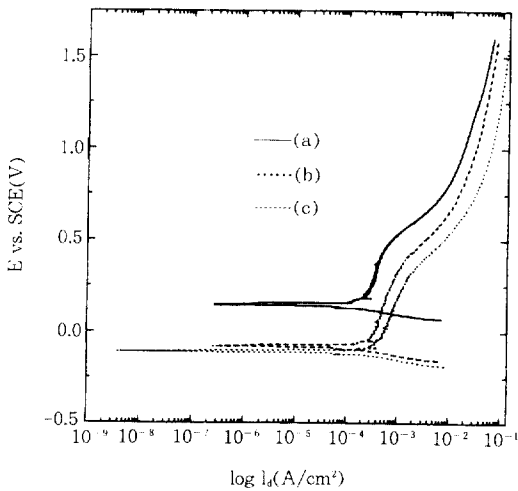


Fig. 3. Polarization curves measured in CaO-CaSO_4 saturated solutions containing (a) 0.06g, (b) 0.4g and (c) 2g. of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Working electrode; Pt, Counter electrode; graphite.

산화곡선과 같은 양상을 보인다.

한편 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 2g을 첨가한 시멘트 몰탈 페이스트에서 철의 부식전위를 재보면 Fig. 4에서와 같이 초기에는 전위가 높아지다가 다시 낮아진다. 이 전위의 변화도 석탄회 몰탈에서의 부식전위 거동과 동일하며, 이는 티오황산 이온 (S_2O_3^-)이 철판 표면에 형성된 부동태층에 극부적으로 흡착하여 황산이온(SO_4^-)으로 산화되면서 부동태층 중의 산소이온을 빼앗아 부동태층을 파괴하기 때문이라고 설명할 수 있다. 결국 이 석탄회에는 완전 산화되지 않은 황의 산화물이 포함되어 있고 그 중에서도 특히 물에 용해도가 큰 티오황산염이 있어 높은 알칼리 분위기에서 형성되는 철의 부동태막을 부분적으로 파괴하여 공식이 발생하고 이 부분의 pH가 낮아지고 염소이온 농도는 높아져 그 후에도 부식이 활발히 진행될 것이다.

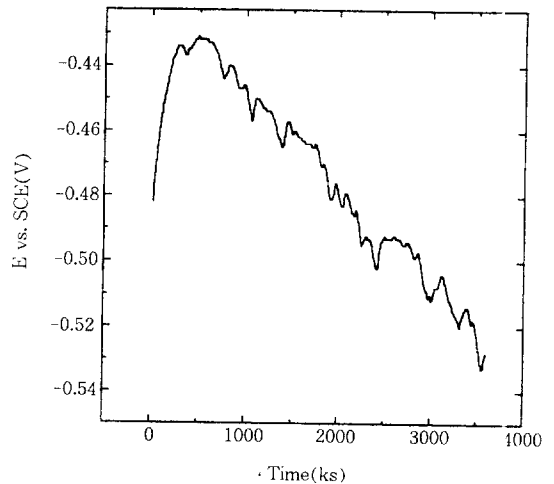


Fig. 4. Variation of corrosion potentials of steel plates immersed in the paste of portland cement mortar containing 2g. of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

4. 결 론

주택건설 현장에서 석탄회를 원료한 몰탈에

매립된 강관에 심한 부식이 발생한 것을 발견하고 그 원인을 파악하기 위해 현미경 관찰, 성분 분석, 부식실험 및 전기화학적 실험을 하여 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

유동층 보일러에서 석탄을 태울 때 CaO 분말을 투입하여 아황산가스(SO₂)를 제거하는 공정에서 발생한 석탄회는 CaSO₄와 함께 미반응 CaO가 많이 포함되어 건축용 바닥재와 같은 특수용도의 콘크리트 몰탈 재료로 사용할 수 있으나 철근이나 배관용 강관에 대한 부식성이 크다. 이 부식성은 황산염으로 완전히 산화되지 않은 황의 산화물이 포함되기 때문이다. 이 석탄회 몰탈을 시멘트 몰탈 대용으로 사용하기 위해서는 석탄회를 완전산 화시키는 전처리를 해야 할 것이며 그 구체적 방법에 대해서는 앞으로 연구가 있어야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. G. J. Verbeck : Corrosion of Metals in Concrete, L. Peper, R. G. Pike & J. A. Willett (Eds.), American Concrete Institute, Detroit (1978) 21.
2. B. Husock & W. H. Hooker : Solving Rebar corrosion Problems in Concrete, Seminar Reprints of NACE, Chicago (1982) 1.
3. J. Pera, A. Sadr Momtazi & J. Dejean : Fly Ash and Coal Conversion By-products; Characterization, Utilization and Disposal V, R. T. Hemmings, E. E. Berry, G. J. McCarthy & F. P. Glasser (Eds) MRS, Symposium Proceedings, Boston (1988) 169.
4. E. E. Berry, R. T. Hemmings, B. J. Cornelius & E. J. Anthony : Fly Ash and Coal Conversion By-products; Characterization, Utilization and Disposal V, R. T. Hemmings, E. E. Berry, G. J. McCarthy & F. P. Glasser (Eds) MRS, Symposium Proceedings, Boston (1988) 169.
5. 無機化學ハンドブック編輯委員會 : 無機化學ハンドブック, 技報堂, 東京(1968) 533.