

## 콘크리트 내 Friedel염의 XRD를 이용한 반정량적 측정기법에 관한 연구

이호재 · 이장화 · 김도겸<sup>★</sup>

한국건설기술연구원, SOC성능연구소, 인프라구조연구실  
(2011. 9. 20. 접수, 2011. 12. 26. 수정, 2011. 12. 30. 승인)

### A study of semi-quantification of the Friedel's salt using the X-ray diffraction method in concrete

Ho Jae Lee, Jang Hwa Lee and Do Gyeum Kim<sup>★</sup>

Structural Engineering Research Division, SOC Research Institute, Korea Institute of Construction Technology  
1190, Simindae-Ro, Ilsanseo-Gu, Goyang-Si, Gyeonggi-Do, 411-712, Korea

(Received September 20, 2011; Revised December 26, 2011; Accepted December 30, 2011)

**요 약:** 염화물 고정화능력의 중요성에도 불구하고 고정화능력을 측정하는 것은 어려우며 특히, 이미 건설되어 공용중인 구조물에서는 더욱 어렵다. 실제로 고정염화물을 측정하는 과정은 온도, 시료의 분말도, 공극수 추출기법 등과 같은 환경적 요인에 의해 큰 영향을 받는다. 본 연구에서는 X-선 회절분석법(XRD; X-ray diffraction)을 이용하여 콘크리트 내 염화물 이온의 고정화능력을 정량화하는 방법에 대해 중점을 두고 연구를 진행하였다. 염화물의 고정능력 isotherm은 물/시멘트비, 양생기간, 결합재 종류에 영향을 받으며 Langmuir isotherm 을 통하여 일단 결정된 고정염화물(Friedel 염)은 XRD를 이용하여 동시에 분석을 진행한다. XRD 그래프에서 나타난 고정염화물량의 피크 강도와 측정된 고정염화물의 총량의 관계를 결정한다. 결과적으로 양생기간이 증가될수록, 물/시멘트비가 감소될수록 고정화 능력은 증가하였다.

**Abstract:** Despite the importance of chloride binding, it is very difficult to measure the binding capacity, in particular, for the concrete body in an existing structure: in fact, the measurement procedure for chloride binding is much influenced by the environmental condition such as temperature, fineness of sample and pore water extraction techniques. The present study concerns the quantification of the binding capacity of chloride ions in concrete using the X-ray diffraction (XRD) technique. Once the binding isotherm of chlorides was determined by the Langmuir isotherm, as a function of the W/C, curing age and binder type, the generation of bound chlorides (i.e. Friedel's salt) was simultaneously ensured by the XRD technique. The amount of bound chloride was then determined by analyzing the peak intensity for the bound chlorides in the XRD curve. It was found that an increase in the curing age and a decrease in the W/C resulted in an increase in the binding capacity.

**Key words:** chloride, binding, X-ray diffraction, isotherm, corrosion

<sup>★</sup> Corresponding author

Phone : +82-(0)31-910-0133 Fax : +82-(0)31-910-0715

E-mail : dgkim@kict.re.kr

## 1. 서 론

철근이  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 의 철산화물의 미세한 보호막에 의해 부식으로부터 보호되며 또한 콘크리트 공극수의 강알칼리환경하에 있음에도 불구하고 염해는 콘크리트 내 철근 부식의 가장 주된 원인으로 알려져 있다.<sup>1</sup> 철근 표면에 부식이 발생하면 산화철은 본래 철근의 3배에서 8배에 이르는 부피 팽창이 발생하며 점차적으로 콘크리트 내부의 응력을 발생시켜 콘크리트 피복의 균열 및 박락을 일으킨다.<sup>2</sup> 이러한 파괴에 이르는 일련의 부식과정 때문에 부식에 관한 관심은 지속적으로 증대되어 왔으며, 그 중요성은 점차적으로 부각되고 있는 실정이다.

콘크리트 내에 침투한 염소이온은 보통  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ 와 같은 시멘트 수화물에 의해 고정화 된다. 과거 고정염화물에 관한 연구에서는 부식과정에 고정염화물은 영향을 미치지 않거나 그 영향이 미미한 것으로 알려졌으며, 자유염화물만이 부식을 발생시킨다고 간주되었다.<sup>3</sup> 그러나, 염화물 고정화는 실질적으로 부식과 염화물 이동 모두에 방해하는 영향을 미친다.<sup>4</sup> 고정염화물은 결정화 되는 것이 아니라 주변 pH 또는 온도와 같은 주변환경에 의해 자유염화물로 해리되는 영향이 일어난다는 것이 확인되었으며 그 결과, 최근의 염화물 고정화에 대한 발전된 연구에서는 최대 고정화능력, 고정화 isotherm에 대해서도 고려하였으며,<sup>5</sup> 결합재, 양생방법, 골재와 같은 염화물 고정화에 영향을 주는 요소들도 고려하는 추세에 있다.<sup>6</sup> 그러나 아직 대부분의 연구들은 고정화 isotherm에 대한 정량적 결과를 나타내지 못하며,<sup>7</sup> 비록 해양환경하에 폭로된 콘크리트의 깊이별 염화물량을 측정된 결과에서 염화물 침투량이 시멘트 중량대비 2.5~3.0%의 범위에 있어도, 시편의 염화물고정화isotherm에 대한 한,두개의 정량적 정보만을 전달할 뿐이기 때문에 염화물이동과 염해로 인한 부식에서의 염화물 고정화의 영향에 대한 정량적 평가는 어렵다.

보통포틀랜드시멘트의 고정염화물량에 대한 영향 뿐 아니라 포졸란계 혼화재 사용에 의한 고정염화물의 양을 정량화하기 위하여 보통포틀랜드시멘트(Ordinary Portland Cement; 이하 OPC), 30% 플라이 애시(Pulverised Fuel Ash; 이하 PFA), 65% 고로슬래그(Ground Granulated Blast furnace Slag; 이하 GGBS)의 양을 이용해 고정화 isotherm을 확인하여 결정하였다. 동시에, 시멘트 페이스트에 존재하는 고정염화물량을 정량화하기 위해 XRD 분석법을 통해

Friedel 염을 분석하여 추후 XRD만을 이용한 시멘트 페이스트에 존재하는 고정염화물량 측정법을 개발하기 위해 연구를 진행하였다. 여기서 한 가지 명기하고 넘어가야 할 부분은 모든 고정염화물량이 Friedel염으로 나타나는 것은 아니지만 다수의 고정염화물량이 Friedel 염으로 고정된다는 특징에 착안하여 그 양을 반정량화 하려는 데 목적이 있다는 점이다.

본 연구에서 가장 중요한 부분인 Friedel 염의 회절각은 JCPDS Card의 Pattern No. 19-202와 31-245를 참고하였으며, 콘크리트 내 Friedel 염에 관련된 기존 연구들에서 가장 널리 활용하는 11.18도의 회절각을 사용하여 분석을 진행하였다.<sup>8-11</sup> 또한 본 연구에서 진행된 분석결과에서 피크의 면적은 피크의 높이와 비례한다는 가정하에서 진행되었으며, 분석 결과 가정사항과 유사한 결과를 확인할 수 있었다.

## 2. 실험

### 2.1. 시편제작

골재는 염화물 고정화에 영향을 미치지 않는다는 가정 하에 물-시멘트비 0.4의 OPC, 30% PFA, 65% GGBS의 시멘트 페이스트를 직육면체 모양의 몰드(100×100×200 mm)에 타설하였다. OPC 페이스트는 물-시멘트비를 0.3, 0.4, 0.5, 0.6의 범위로 제작하였다. 결합재의 화학적 조성식은 Table 1에 나타났다. 염화물량은 결합재의 중량대비 0.0~3.0%의 범위로, NaCl을 6 rpm의 속도로 배합수에 녹여 배합하였다. 시편은 타설 직후부터 24시간동안 항온항습실에서 양생하였으며 탈형 후, 시멘트 페이스트가 충분히 수화되도록 20±1 °C의 온도에서 폴리에틸렌 필름을 시편에 감싸 56일간 양생시켰다.

### 2.2. 염화물량 측정

본 연구에서는 염화물 고정화 능력을 결정하기 위해 수중추출법을 사용하였다. 페이스트 시편을 그라인딩하기 전 분말 채취의 과정 중 시편내부 수분의 증발과 함께 잔존 알칼리와 염화물의 손실을 피하기 위해 104 °C 온도에서 24시간동안 건조시켰다. 그 뒤 분말 샘플을 채취하기 위해 그라인딩하여 눈금간격 300 μm의 체로 체거름을 하였다.

채취된 분말은 수용성 염화물(자유염화물)의 추출을 위해 50 °C의 증류수에서 5분간 저어주며, 추가적으로 30분간 안정화시켰다. 용해된 분말 샘플은 종이필터를 이용해 걸러내어 염화물이 용해된 용액만을 추

Table 1. Oxide composition of binders

	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>
OPC	64.7	20.7	4.6	3.0	1.0	0.13	0.65	-	-	3.0
PFA	17.0	48.7	18.8	7.7	1.0	0.4	1.9	-	0.9	0.64
GBBS	41.2	34.2	11.7	1.43	8.81	0.29	0.31	0.3	0.58	-

출한 뒤, 질산은을 이용한 potentiometric titration을 이용해 적정하였다. 염화물 농도를 측정하는 과정중에는 고정화능력에 온도에 의한 영향을 피하기 위해 항상 20±1 °C의 온도를 유지하였다.

### 2.3. XRD 분석

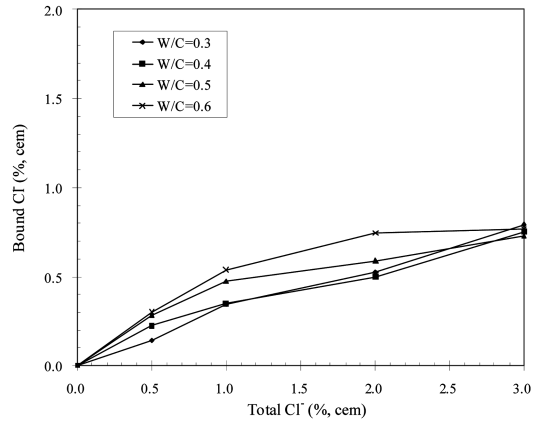
시편에서 채취한 분말은 X선 회절분석법을 이용해 분석했다. 회절각의 범위는 5-60°로 분석하였으며 모든 샘플은 페이스트 분말과 공기중의 접촉에 의해 추후 발생할 수 있는 화학적 반응(예를 들어, 수화물의 탄산화)을 피하기 위해 분말 채취 후 즉시 XRD 분석을 진행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

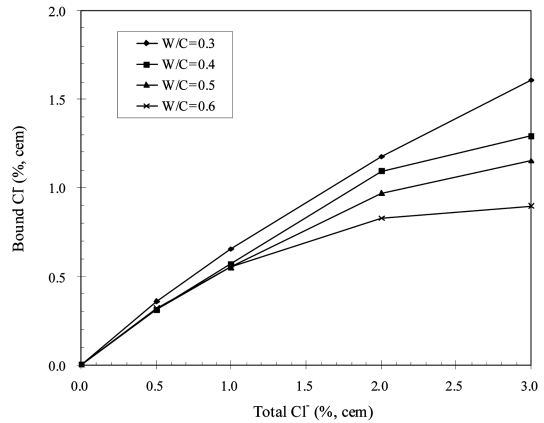
### 3.1. Binding isotherm

염화물 고정화 능력은 시멘트 구조에서 고정화된 염화물의 총량을 비율로 나타낼 수 있다. Fig. 1에서와 같이 OPC 페이스트에서 물-시멘트비에 따라 총염화물량과 고정염화물량의 관계가 나타난다. 고정염화물량의 농도는 총염화물량으로부터 자유염화물량을 제하여 표현하였다. 28일 결과에서 물-시멘트비의 변화와 관계없이 고정화 능력은 가시적으로 큰 변화가 나타나지 않은 반면, 56일 결과에서는 물-시멘트비가 증가함에 따라 고정화능력이 감소됨을 확인할 수 있었으며, 이는 물-시멘트비의 증가에 따라 동일한 시멘트 페이스트의 단위부피 내 시멘트 분말량의 감소로 수화물량이 작아지는 현상에 의한 것임을 예측할 수 있다. 일반적으로 고정화능력은 총염화물량에 의해 제한되는데 예를 들면, 총염화물량이 2% 이상일 때 고정염화물량은 미세한 증가가 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

본 연구에서는, 염화물고정화거동을 표현하기 위해 isotherm을 사용하였다. Fig. 2(a)에서는 물-시멘트비에 따른 시멘트 매트릭스에서의 자유염화물과 고정염화물의 관계를 나타냈다. 그래프는 Langmuir isotherm을 사용하여 표현하였으며 자유염화물이 증가하면 고정염화물도 증가하는 것이 나타났다. 그러나 고정염화물



(a)



(b)

Fig. 1. Chloride binding capacity at (a) 28 days and at (b) 56 days depending on W/C.

의 증가율은 1.0% 이상의 자유염화물량에서는 증가율이 낮게 나타났다. 본 연구에서 사용한 Langmuir isotherm은 거의 모든 경우에서 그래프의 정확도가 99% 이상이 나타날 정도로 염화물 고정화거동을 잘 표현한다. Fig. 2(a)에서 나타난 바와 같이 물-시멘트비가 증가할수록 고정화는 감소하는 것이 나타나며, 염화물 고정화능력은 물-시멘트비에 의해 변화한다는 것이 나타났는데, 이는 앞서 설명한 바와 같이 수화생성물량 감소에 의한 것임을 예측할 수 있다. 수화생성물과 자유염화물의 열역학적 반응은 시멘트 매트릭스

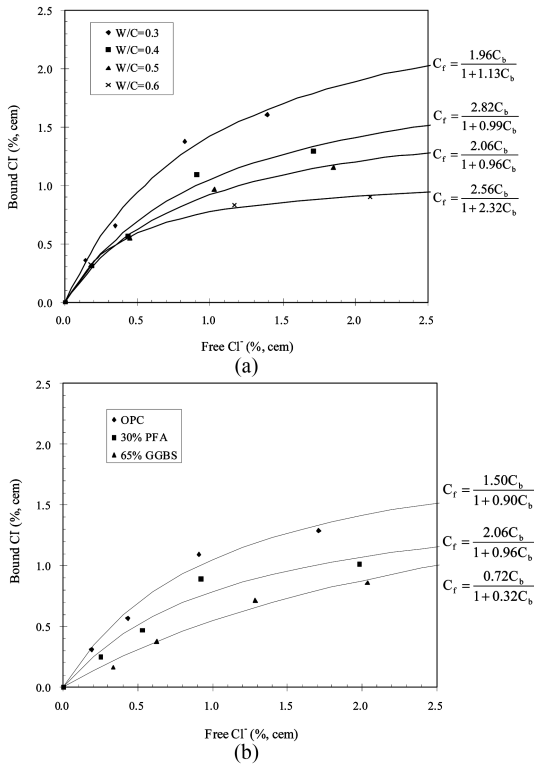


Fig. 2. (a) Isotherm of chloride binding with W/C, (b) Isotherm of chloride binding with binder type.

내에 수화물의 양에 의해 크게 좌우되며, 낮은 물-시멘트 비는 온도, 양생조건과 같은 환경적 요인들과 같이 고정화능력을 증가시키는 데 큰 몫을 한다. 또한, 고정화능력은 결합재 종류에 의해서도 영향을 받는다.

Fig. 2(b)와 같이 56일간 양생한 물-시멘트비 0.4의 OPC, 30% PFA, 65% GGBS 페이스트의 염화물고정화 isotherm을 보여준다. 추세선은 각각의 결합재에 대한 Langmuir isotherm을 표시한 것이다. OPC는 30% PFA, 65% GGBS와 비교해 상대적으로 높은 고정염화물량을 나타내며 이는 포졸란계열 결합재에는 적게 형성되는  $C_3A$ 와  $C_4AF$ 와 같은 수화물이 많이 형성되었기 때문으로 예측된다. 바꿔 말하자면, 포졸란계 결합재는 철근부식과정에 큰 영향을 미치는 시멘트 매트릭스 내의 자유염화물량의 반응성을 감소시키는 영향은 적다고 할 수 있다. 실제로, 포졸란계 결합재는 부식 위험성을 감소시키는 것으로 알려져 있지만 PFA와 GGBS의 방청효과는 부식의 방지효과보다는 공극구조의 밀실화를 통해 이온의 이동을 감소시켜 부식 위험성을 감소시키는 효과이다.

### 3.2. 미시적 관찰

본 연구에서는 염화물 고정화를 확인하기 위해 XRD 그래프에서의 Friedel 염의 피크를 통해 염화물 고정화를 확인하기 위해 X선 회절분석법을 이용하였다. Fig. 3(a)는 OPC, 30% PFA, 65% GGBS의 XRD 그래프를 표시하였다.

XRD 그래프는 오직 화학적 조성에 의해 민감하게 나타나기 때문에 물-시멘트비 증가에 의한 XRD 그래프의 변화는 본 연구에서 증점적으로 다루지 않았다. 모든 결합재의 XRD 그래프에서 약 11.18의 각도에서 Friedel 염이 나타나는 것을 확인하였다. 포졸란계 결합재(30% PFA, 65% GGBS)와는 다르게 portlandite와 calcite의 피크가 우세하게 높게 나타나는데, 이는 30% PFA, 65% GGBS와 비교해 OPC 페이스트의 수화물에서 수산화칼슘의 침전이 높게 일어나기 때문이다. 특히 65% GGBS는 portlandite의 피크가 미세하게 나타났다. XRD 분석법은 시멘트 매트릭스에서의 수화물을 정성적으로 결정하는데 사용되어 왔다. 본 연구에서는 XRD 그래프에서의 Friedel 염의 양을 정량화 하기 위해 Friedel 염이 나타나는 11.18의 각도에서의 값을 확대하여 나타났다.

Fig. 3(b)는 결합재와는 관계없이 고정염화물(Friedel 염)의 양에 따른 XRD 그래프를 표현하였는데, 이는 시멘트 페이스트 내에 존재하는 높은 수준의 고정염화물량은 XRD 그래프에서도 Friedel 염의 높은 피크를 나타낸다는 증거이다. XRD 그래프에서의 피크 강도는 중요한 수화물 결정의 양을 비율적으로 나타낼 수 있다. 그러므로 주요 수화물 결정의 양과 피크 강도간의 관계가 추세선이나 선형으로 결정되는 선에서 피크강도는 수화물의 양을 결정하는데 이용할 수 있다.

### 3.3. XRD 그래프에서의 고정염화물

본 연구에서는 Fig. 4에서 나타난 것과 같이 Friedel 염의 피크강도와 시멘트 페이스트에서의 고정염화물량의 관계를 결정하였으며 이는 시멘트 페이스트 내의 고정염화물량의 증가는 결합재 종류, 물-시멘트 비와는 관계없이 XRD 그래프에서 Friedel 염의 피크강도가 증가하는 결과를 나타낸다는 것을 알 수 있다.

고정염화물과 피크강도간의 관계를 추세선으로 나타내면 정확도 95.6%의 형태로 나타난다. 그러므로 시멘트 매트릭스 내의 고정염화물량을 결정하기 위해 XRD 분석법을 이용한 Friedel 염의 양을 이용할 수 있으며, 시멘트 페이스트에서의 염소이온의 반응성을 유추할 수 있으므로 염해로 인한 부식의 위험도를 예

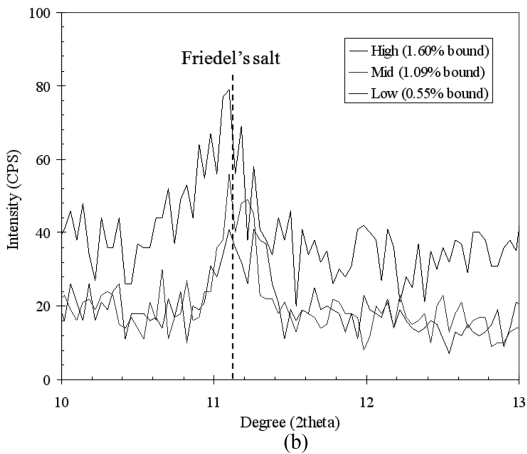
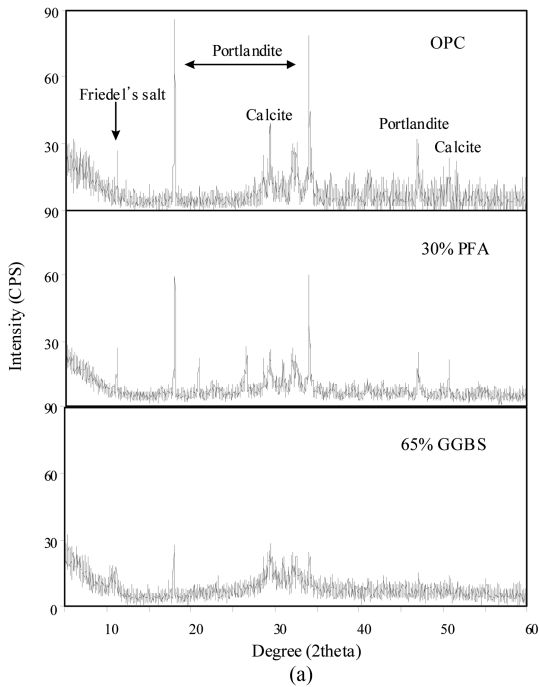


Fig. 3. (a) XRD analysis for OPC, 30% PFA and 65% GGBS pastes, (b) Peak intensity for the Friedel's salt in the XRD curve depending on the content of bound chloride in the cement paste.

측할 수 있다.

그러나 XRD 분석법의 적절한 시기선택은 XRD 그래프를 이용한 염화물량을 결정하는데 있어 중요하다. Fig. 5는 시편 탄산화의 모의실험을 위해 50%의 이산화탄소가 포함된 공기중에 시편 분말을 노출시켜 시간대별로 염화물량을 적정한 결과이다.

노출 12시간 이후, 고정염화물량은 자유염화물로

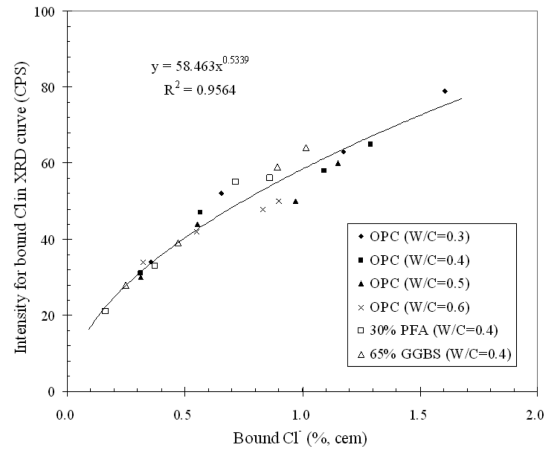


Fig. 4. Relation between the bound chloride and the peak intensity for the Friedel's salt.

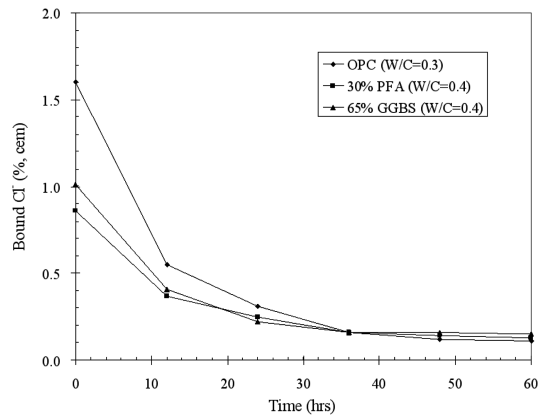


Fig. 5. Time dependent bound chloride content when exposed to atmospheric condition.

해리되면서 급격한 감소를 나타냈다. 이는 XRD 분석을 위한 시료의 분말 채취 이후 짧은 시간에 고정염화물이 자유염화물로 해리된다는 것을 나타낸다. 그러므로 XRD 그래프 분석을 통한 Friedel 염 결정의 시기는 매우 주의깊게 선택해야 한다.

#### 4. 결론

염화물 고정화 능력은 시멘트 매트릭스에서 총염화물량대비 고정염화물량의 비로 나타낼 수 있다. Fig. 1에서는 OPC 페이스트에서 물-시멘트비에 따른 총염화물량과 고정염화물량의 관계를 나타냈다. 고정염화물량은 총염화물량과 자유염화물량의 차로 구했다. 28일 측정결과 물-시멘트비 증가에도 불구하고 뚜렷한

변화가 일어나지 않았지만, 56일 측정결과 고정염화물량이 증가하는 결과를 보였는데 이는 물-시멘트비 증가에 따라 수화도가 낮아지기 때문으로 예측된다. 고정화능력은 총염화물량에 의해 제한된다. 예를 들면, 총염화물량이 2% 이상일 때 고정염화물량은 미세한 증가를 이루었다. 결과적으로, 물-시멘트비의 증가는 C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF와 같은 염화물 고정화에 관여하는 수화물 결정의 낮은 수화도 때문에 고정화능력의 감소가 일어났으며, OPC 페이스트는 30% PFA와 65% GGBS 페이스트와 비교해 높은 수준의 염화물 고정화가 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 고정염화물량과 XRD 피크강도와의 관계는 시멘트 페이스트 실험에서 높은 수준의 고정염화물은 XRD 그래프에서 Friedel 염의 높은 피크강도로 나타나는 상관관계를 확인하였다. 또한 고정염화물과 피크강도와의 관계는 먹급수로 표현할 수 있으며, 염화물 고정화 능력을 결정할 수 있고, 따라서 부식 위험도를 예측할 수 있다. 본 연구에서 분말샘플의 고정염화물은 분말을 대기중에 노출시켰을 때 고정염화물에서 자유염화물로 해리되기 때문에 고정염화물 분석의 시기결정이 중요하며, 고정염화물이 대기중에 노출되어 해리될 경우, XRD 그래프에서 Friedel 염의 피크를 발견하는 것이 거의 불가능해진다.

### 감사의 글

본 연구는 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(과제번호 : 2010161010007C).

### 참고문헌

1. C. L. Page and K. W. J. Treadaway, *Nat.*, **297**, 109-115 (1982).
2. J. A. Gonzalez, J. M. Miranda, E. Otero and S. Feliu, *Corros. Sci.*, **49**(2), 436-448 (2007).
3. A. M. Neville, 'Properties of Concrete', 4th Ed, Longman, London (1995).
4. G. K. Glass and N. R. Buenfeld, *Corros. Sci.*, **42**(2), 329-344 (2000).
5. B. M. Perez, H. Zibara, R. D. Hooton and M. D. A. Thomas, *Cem. Con. Res.*, **30**(8), 1215-1223 (2000).
6. C. Arya, N.R. Buenfeld and J.B. Newman, *Cem. Con. Res.*, **20**(2), 291-300 (1990).
7. R. K. Dhir, M. A. K. Mohr and T. D. Dyer, *Cem. Con. Res.*, **26**(12), 1767-1773 (1996).
8. G. Renaudin, F. Kubel, J.-P. Rivera and M. Francois, *Cem. Con. Res.*, **29**(12), 1937-1942 (1999).
9. J. Ahn, N. Um, G. Han, K. You and H. Cho, *Geosyst. Eng.*, **9**(4), 87-90 (2006).
10. A. K. Suryavanshi and R. Narayan Swamy, *Cem. Con. Res.*, **26**(5), 729-741 (1996).
11. Monique, Y. 'Solubilities and ion exchange properties of solid solutions between the OH, Cl and CO<sub>3</sub> end members of the monocalcium aluminate hydrates' Ph. D. Dissertation, University of Waterloo, Ontario, Canada, 2001.