

# 초기재령에서 각종 혼합콘크리트의 염소이온 고정화능력에 관한 연구

A Study on Chloride Binding Capacity of Various Blended Concretes at Early Age

송 하 원\*                      이 창 흥\*\*                      이 근 주\*\*\*  
Song, Ha-Won                  Lee, Chang-Hong                  Lee, Kewn-Chu

## Abstract

This paper studies the early-aged chloride binding capacity of various blended concretes including OPC(ordinary Portland cement), PFA(pulversied fly ash), GGBFS(ground granulated blast furnace slag) and SF(silica fume) cement paste. Cement pastes with 0.4 of a free water/binder ratio were cast with chloride admixed in mixing water, which ranged from 0.1 to 3.0% by weight of cement and different replacement ratios for the PFA, GGBFS and SF were used. The content of chloride in each paste was measured using water extraction method after 7 days curing. It was found that the chloride binding capacity strongly depends on binder type, replacement ratio and total chloride content. An increase in total chloride results in a decrease in the chloride binding, because of the restriction of the binding capacity of cement matrix. For the pastes containing maximum level of PFA(30%) and GGBFS(60%) replacement in this study, the chloride binding capacity was lower than those of OPC paste, and an increase in SF resulted in decreased chloride binding, which are ascribed to a latent hydration of pozzolanic materials and a fall in the pH of the pore solution, respectively. The chloride binding capacity at 7 days shows that the order of the resistance to chloride-induced corrosion is 30%PFA > 10%SF > 60%GGBFS > OPC, when chlorides are internally intruded in concrete. In addition, it is found that the binding behaviour of all binders are well described by both the Langmuir and Freundlich isotherms.

## 요 지

본 연구에서는 보통포틀랜드시멘트(OPC: ordinary Portland cement), 플라이애쉬(PFA: pulverised fly ash), 고로슬래그미분말(GGBFS: ground granulated blast furnace slag), 실리카푼(SF: Silica fume) 등의 각종 결합재를 적용한 시멘트 페이스트의 염소이온 고정화능력에 관하여 연구하였다. 각각의 사용 시멘트 페이스트는 40%의 물/결합재로 PFA, GGBFS 및 SF 혼화제의 각기 다른 치환율을 갖도록 하였으며 미리 혼합수내에 결합재 중량당 0.1~0.3%의 염소이온을 배합수내에 혼합 포함시켜 배합되어 제조되었다. 염소이온의 측정은 7일간 양생 후 수분 추출 방법을 이용하여 측정하였다. 실험을 통해 염소이온 고정화 능력이 결합재 종류 및 치환율에 의존하고 있음을 확인하였고, 총 염소이온량의 증가는 염소이온 고정화능력을 제한하여 결론적으로 염소이온 고정화를 감소시키고 있음을 보였다. 본 연구에서 최대 30%의 치환율을 가진 PFA와 60%의 치환율을 가진 GGBFS의 경우는 OPC보다 염소이온고정화 능력이 작았으며, SF의 치환율의 증가는 고정화를 감소시키고 있음을 확인하였으며, 이는 포졸란계 재료의 잠재 수화반응 혹은 공극수의 pH 저하등의 이유로 판단된다. 재령 7일에서의 염소이온의 고정화능력은 염해부식에 대한 저항성으로 나타내어지며, 염분을 혼합한 경우의 고정화능력의 순서는 30%PFA > 10%SF > 60%GGBFS > OPC로 나타났다. 더욱이 염소이온의 고정화 거동은 Langmuir isotherm 및 Freundlich isotherm으로 잘 표현될 수 있음을 보였다.

**Keywords :** Binding capacity, Blended concrete, Chloride, Corrosion resistance, Isotherm  
**핵심 용어 :** 고정화능력, 혼합콘크리트, 염소이온, 부식저항성, Isotherm

\* 정희원, 연세대학교 사회환경시스템공학부 교수

\*\* 학생희원, 연세대학교 사회환경시스템공학부 박사수료

\*\*\* 학생희원, 연세대학교 사회환경시스템공학부 박사수료

E-mail : lch1730@yonsei.ac.kr 010-2333-6047

• 본 논문에 대한 토의를 2008년 10월 31일까지 학회로 보내 주시면 2009년 1월호에 토론결과를 게재하겠습니다.

## 1. 서 론

흔히 콘크리트구조물내의 철근의 부식저항성 정도를 나타낼 수 있는 염소이온의 고정화능력은 시멘트 페이스트와 공극수로부터 추출된 자유염소이온이 제거된 염소이온과의 상호작용으로 정의될 수 있다.<sup>(1)</sup> 다수의 연구들이 염소이온 고정화에 영향을 끼치는 인자에 관해서 수행되고 있는데, 이에는 결합재 종류, 양이온의 종류, 양생방법과 염소이온의 형태(예: 내부 혹은 외부)등이 있다. 특히, 고로슬래그미분말을 보통포틀랜드시멘트와 혼입하여 사용할 경우 에트링가이트의 생성 증대 및 잠재수경성 반응으로 인한 C-S-H의 증가로 인해 고정화능력이 증가되어진다.<sup>(2)(3)(4)</sup> 또한, 적합한 양생조건에 의해 조밀해진 시멘트 페이스트는 염소이온의 고정화 능력을 증가 시키고,<sup>(5)</sup> 이런 이유로 인해 외부환경에서의 염소이온의 침투가 내부 환경에서의 염분침투에 비해 고정화가 더욱 잘 일어나게 되는 것이다.<sup>(6)</sup> 양이온의 종류는 직접적으로 염소이온 고정화에 영향을 끼치지 않는으나, 양이온에 의해 지배되는 공극수내의 pH에 의해 염소이온 고정화에 큰 영향을 끼친다.<sup>(7)(8)</sup> 한편, 시멘트 페이스트 내에서의 염소이온 고정화의 거동은 초기재령에서의 염소이온 고정화 isotherm으로 잘 표현될 수 있다.<sup>(9)</sup>

고정화 능력은 콘크리트구조물내의 철근부식에 있어서 고정염소이온이 부식과정에 관여하지 않는다는 가설 때문에 중요한 인자로 여겨진다.<sup>(10)</sup> 따라서 높은 고정화 능력은 더 작은 부식 위험으로 설명될 수 있다. 다수의 연구들이 부식저항성을 증가시키는 C3A의 양이 증가할 때 염소이온 고정화 능력이 증가한다고 보고하고 있다.<sup>(11)(12)(13)</sup>

이와는 대조적으로, 몇몇 연구자들이 부식위험과 염소이온 고정화가 서로 연관성이 없다고 주장하나 염소이온의 고정화가 일단, 부식이 개시되면, 부식진전을 지연시키는 데에는 그 의견을 같이 하고 있다.<sup>(13)</sup> 또한, 염소이온의 고정화는 염소이온의 일부를 비활성 상태로 만들어 염소이온의 이동에 영향을 끼치는 것으로도 보고되고 있다.<sup>(14)</sup>

또한 양생기간에 대한 염소이온고정화능력에 대한 연구에서 일반적으로 고정화 능력이 35~56일 사이에

상당히 증가하며, 콘크리트 배합에 따라 상당부분 의존하고 있다고 보고되었다.<sup>(6,15,16)</sup>

본 연구에서는 콘크리트내 염소이온의 이동과 밀접한 관련이 있는 표면염소이온농도(CS) 및 염화물 침투속도에 따른 초기 경계조건으로서의 내부 염분혼입에 따른 화학적 고정화의 초기거동을 분석하고자 보통포틀랜드시멘트(OPC : ordinary Portland cement), 플라이애쉬(PFA: pulverised fly ash), 고로슬래그미분말(GGBFS: ground granulated blast furnace slag), 실리카푼(SF: Silica fume)등을 혼입한 시멘트 페이스트로 만들어진 시편에 대해 재령 7일에서의 염소이온 고정화 능력을 평가하였다. 결합재에 따른 염소이온 고정화 효과와 염소이온 고정화의 한계효과에 대해 평가하고자 4개의 결합재 항목과, 9등급(0.1~3.0% 시멘트 중량당)의 내부 염분등급으로 나누어 배합을 실시하였으며, 콘크리트 구조물의 내구성 측면에서 염소이온 고정화와 관련된 초기재령의 영향에 대해 광범위하게 분석을 수행하였다.

## 2. 실험

결합재로서, OPC와 각각 3등급의 PFA(10, 20 및 30%), GGBFS (20, 40 및 60), SF (5, 10 및 15%)가 사용되었다. OPC, PFA, GGBFS 및 SF의 비중은 각각 3.12, 2.19, 2.89, 2.20 등이며, 사용결합재의 화학적 성분은 Table 1에 나타내었다. 사용시멘트 페이스트 시편은 골재가 염소이온과 화학적으로 반응하지 않는다고 가정하고 0.4의 물/결합재 비로 사각형 몰드(100×100×200mm)에 양생하였다.<sup>(17)</sup> NaCl 용액으로 이루어진 혼합수에는 결합재 단위중량당 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0%의 염분을 삽입하였다. 또한 양생중 재료분리를 최소화시키기 위해 24시간 6rpm의 속도로 시편을 회전시켰다. 탈형 후, 시편을 폴리에틸렌 필름으로 밀봉한 후 6일간 20±1℃에서 양생하였다.

탈형 시편은 104℃의 건조로에서 5시간동안 건조하였다. 시편은 분쇄기로 분쇄하고 분말채취용 그라인더로 1차 분말을 포집한 이후에 300 $\mu$ m의 체로서 체가름을 실시하여 2차 분말을 포집하였다. 이후 50℃의 증

류수에서 5분간 교반하고 수분추출방법<sup>(18)</sup>을 이용하여, 수용성 염소이온을 자유염소이온으로 가정하여 추출하였다. 교반 후, 용액은 30분의 대기시간을 거쳐 필터링을 이용하여 자유염소이온만의 용액을 추출하였고, 추출용액은 질산은 적정법에 의한 전위차 적정기를 사용하여 자유염소이온농도로 각 1회씩 측정되어졌다.

### 3. 실험결과

공극수로부터 ppm단위로 측정되어진 염소이온의 농도는 결합재 중량당 %로 다시 전환하였다. 계산과정에 있어서 분말시료의 무게를 측정하고 자유염소이온 농도를 측정한 후 용적단위로 환산하여 이를 다시

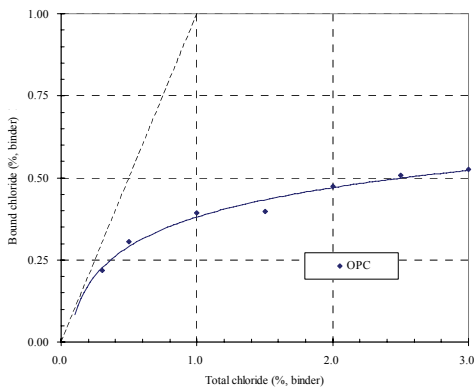
결합재 양에 대한 용적비율로 계산하였으며 이 과정에서 자유염소이온용액은 50ml를 추출하였다. 따라서, 총염소이온량에서 측정되어진 자유염소이온농도를 감하여 고정염소이온량을 구하였다.

Fig. 1에는 재령 7일에 있어서 OPC, PFA, GGBFS 그리고 SF 시멘트 페이스트 시편의 총염소

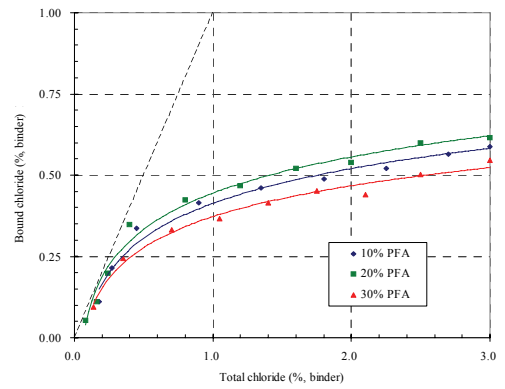
Table 1 Oxide composition of binders

	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>	Ign.*
OPC	64.7	20.7	4.6	3.0	1.0	0.13	0.65	-	-	1.30
PFA	1.7	48.7	18.8	7.7	1.0	0.4	1.9	-	0.9	1.52
GGBS	41.2	34.2	11.7	1.43	8.81	0.29	0.31	0.3	0.58	1.29
SF	0.31	94.9	0.23	0.07	0.04	0.15	0.56	-	-	3.5

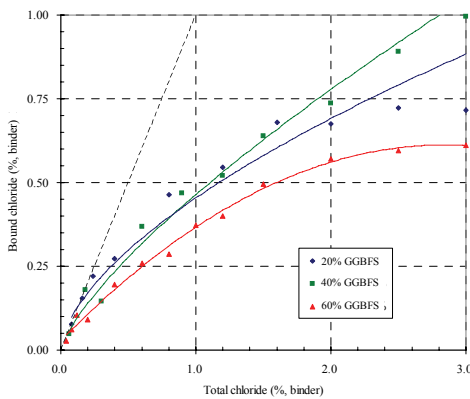
\*: 강열감량(Ignition loss)



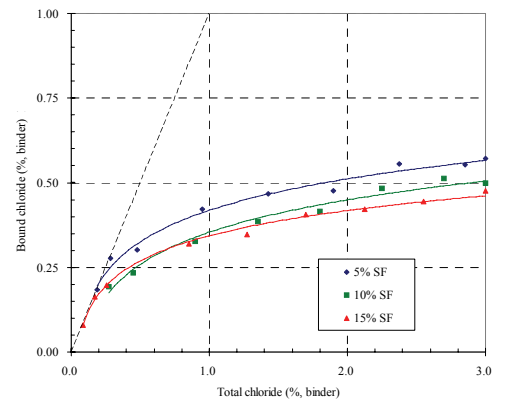
(a) OPC



(b) PFA

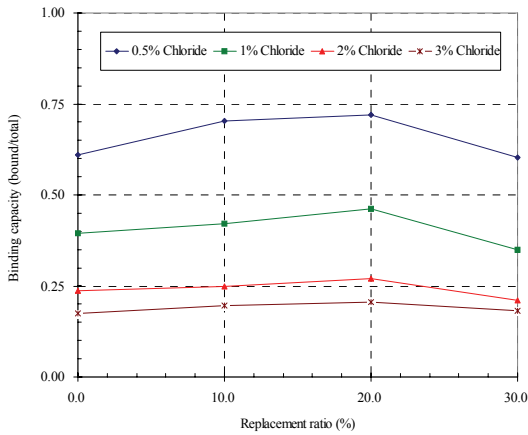


(c) GGBFS

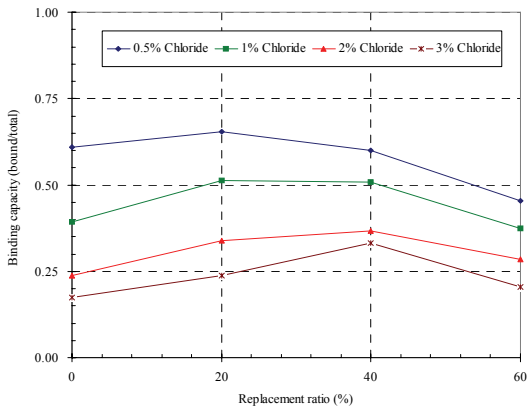


(d) SF

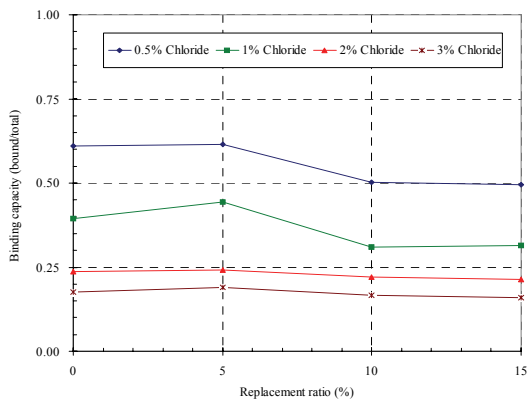
Fig. 1 Chloride binding of (a) OPC, (b) PFA, (c) GGBFS and (d) SF pastes depending on their replacement and chloride content admixed in the paste



(a) PFA



(b) GGBFS



(c) SF

Fig. 2 Chloride binding capacity of (a) PFA, (b) GGBFS and (c) SF pastes depending on replacement and chloride content, compared to OPC

이온농도에 따른 고정염소이온농도의 관계를 도시하였다. 모든 결합재의 경우에 있어서, 결합재에 고농도의 염소이온들이 포함된 경우는 상대적으로 총염소이온량의 낮은 수준으로 고정화가 되고 있는 반면, 저농도의 총염소이온들은 고정화 과정이 높은 수준의 경우 제한성으로 인해 상대적으로 높은 수준의 염소이온 고정화가 이루어지고 있음이 확인되었다. 또한 PFA의 치환률의 증가에 따라 염소이온 고정화 역시 증가하고 있음을 확인하였다. 30%의 치환률을 가진 PFA가 10 혹은 20%의 치환률을 가진 PFA 페이스트 시편보다 염소이온 고정화율이 적음을 확인할 수 있었으며, OPC에 비해서는 상대적으로 약간 높게 고정화가 이루어지고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 2에는 PFA, GGBFS 그리고 SF 시멘트 페이스트의 치환률과 총염소이온농도(0.5, 1.0, 2.0 및 3.0% ; 결합재 중량당)에 따른 실험결과를 도시하였다. 염소이온고정화능력은 총염소이온량에 따른 고정염소이온량의 비로 나타내어졌다. 염소이온의 고정화능력은 총염소이온의 증가에 따라 감소 추세를 나타내었다. OPC 시멘트 페이스트의 경우, 0.5, 1.0, 2.0 및 3.0% 총염소이온농도의 경우에 각각, 0.61, 0.39, 0.24 및 0.18로 나타내어졌다.

PFA로의 대체는 30%의 치환률을 가진 시편을 제외하곤 염소이온고정화능력을 증가시켰고, 3%의 총염소이온량에서 PFA의 염소이온고정화 효과는 OPC에 비해 더 큰 효과로 나타나고 있음을 확인 하였다. 40%의 치환률을 가진 GGBFS 시멘트 페이스트 시편의 경우, 염소이온 고정화능력은 총염소이온농도가 1.0, 2.0 및 3.0%의 경우에 0.51, 0.37 및 0.33으로 각각 나타나고 있음을 확인하였다. Fig. 1에서와 같이 60%의 치환률을 가진 GGBFS 시편의 경우엔 모든 수준의 총염소이온량에 대하여 고정화가 높게 나타나고 있으며, 10%와 15%의 치환률을 가진 SF 시멘트 페이스트 시편의 경우에는 OPC보다도 낮게 염소이온 고정화가 나타나고 있는 반면, 5%의 치환률을 가진 SF 시편의 경우엔 OPC보다 고정화가 약간 높게 나타난 것을 확인할 수 있었으며, 10% SF와 5% SF 시편의 염소이온 고정화는 거의 비슷한 수준으로 나타나고 있음을 확인하였다.

시멘트 계내의 C3A와 C4AF등은 염소이온을  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ (프릴렘 염)와  $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ 의 형태로 각각 고정화 시킨다. 염소이온 고정화의 형성은 각기 다른 온도상의 밀도측정<sup>(21,22)</sup> 및 X선 회절법<sup>(2)</sup> 등을 통해 나타낼 수 있다. 염소이온 고정화의 특성을 표현하기 위해서, 1차 및 2차의 흡착과정으로 도출되어진 Langmuir isotherm 및 Freundlich isotherm으로 자유염소이온 및 고정염소이온량의 관계에 대해 예측하기 위해 사용되어져 왔다.<sup>(19,20)</sup> 그러나 이 두가지 isotherm은 공히 isotherm에 중대한 영향을 미치는 수화도, 습도 및 수산기이온농도등을 고려하지 않았다.

OPC, 30% PFA, 60% GGBFS 및 10% SF 시멘트 페이스트의 자유염소이온과 고정염소이온의 관계는 Langmuir isotherm 및 Freundlich isotherm으로 Fig. 3에 나타내었다. 아래의 식(1),(2)에는 Langmuir isotherm 및 Freundlich isotherm 식을 나타내었다.

$$\text{Langmuir isotherm: } C_b = \frac{\alpha C_f}{1 + \beta C_f} \quad (1)$$

$$\text{Freundlich isotherm: } C_b = \kappa (C_f)^n \quad (2)$$

여기서,  $C_b$ 는 고정염소이온농도,  $C_f$ 는 자유염소이온농도 그리고  $\kappa$ ,  $n$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ 는 상수로서 Table 2에 나타내었다.

이 식들은 염소이온 고정화 거동과 관련하여 기존부터 사용되어 오던 식이다.<sup>(19, 20)</sup>

Table 2 Coefficients for the Langmuir and Freundlich isotherms of OPC, 30% PFA, 60% GGBFS and 10% SF pastes

Binder	Freundlich isotherm			Langmuir isotherm		
	$\kappa$	$n$	$R^{2*}$	$\alpha$	$\beta$	$R^{2*}$
OPC	0.4232	0.2443	0.9680	3.7802	7.3566	0.9836
30% PFA	0.4096	0.3656	0.8965	2.8372	5.4318	0.9800
60% GGBFS	0.4400	0.5915	0.9599	1.0489	1.2411	0.9885
10% SF	0.3903	0.2931	0.9852	2.0311	3.8191	0.9753

\*  $R^2$ : 결정계수(Coefficient of determination)

고정화 능력에 대한 실험결과는 Langmuir isotherm 및 Freundlich isotherm으로 각각 잘 표현될 수 있다. Fig. 3에서와 같이 총염소이온량이 2%이상인 경우에 한해, Freundlich isotherm이 Langmuir isotherm 보다 실험값의 거동을 덜 이상화하였으며, Langmuir isotherm의 경우 공히, OPC, 30% PFA 및 60% GGBFS 시멘트 페이스트의 경우 실험값의 거동을 잘 표현하였다. 10% SF의 거동은 Langmuir isotherm 및 Freundlich isotherm 모두 실제값의 거동을 잘 표현하였다.

## 4. 고찰 및 분석

### 4.1 Binding isotherm

OPC, PFA, GGBFS 및 SF 시멘트 페이스트를 통해 염소이온의 고정화능력이 평가되어졌는데, PFA와 GGBFS 시멘트 페이스트에 있어서 염소이온 고정화 능력의 증가는 화학적 성분구성상에서 높은 수준의 C3A 함유를 통해 설명되어질 수 있지만, 30%PFA와 60% GGBFS의 경우엔 잠재수경성 반응으로 인한 낮은 수화도로 인해 고정화능력이 낮게 나타나는 것으로 추론할 수 있다. 또한 포졸란계 재료와 공극수 내의 pH에 따라 염소이온 고정화 능력이 지배된다고 할 수 있다. 예를 들어, SF의 치환률의 증가는 공극수내의 pH를 떨어뜨린다는 연구사례가 있었고,<sup>(23)</sup> 본 연구에서와 같이 SF의 염소이온고정화능력이 낮게 나타났다.<sup>(2)(6)</sup> 그러나, 5%SF의 염소이온고정화 능력은 증가되는 경향을 보였는데, 이는 시멘트계의 고정화능력에 따른 공극수의 각기 다른 pH에 따른 영향으로 사료되어진다. Glass와 Buenfeld<sup>(24)</sup> 등은 기연구된 사례를 근거로, 수산화이온농도의 증가가 자유염소이온의 증가를 가져온다고 하였다. 이것은 짧은 양생기간에서 일어나는 것이다.

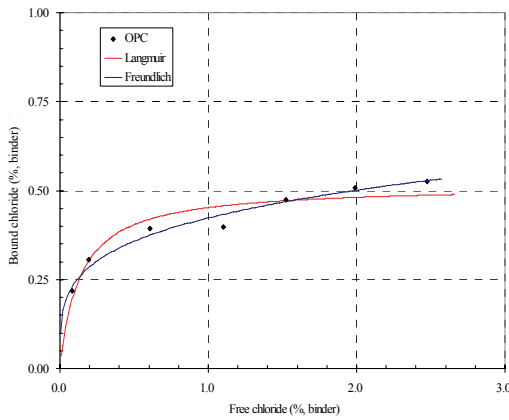
이처럼, 염소이온고정화 능력은 결합체의 화학적 구성, 수화도와 공극수의 pH등에 영향을 받는데, 이러한 인자들은 상호 연관되어 있어서 초기재령에서의 고정화 메카니즘을 어렵게 만든다. 그러므로, 고정화거동을 예측하기 위해서는 시멘트 수화시간에 따른 염소이온의 고정화능력에 대한 모니터링이 필요하다.

## 4.2 시멘트 계내의 염소이온

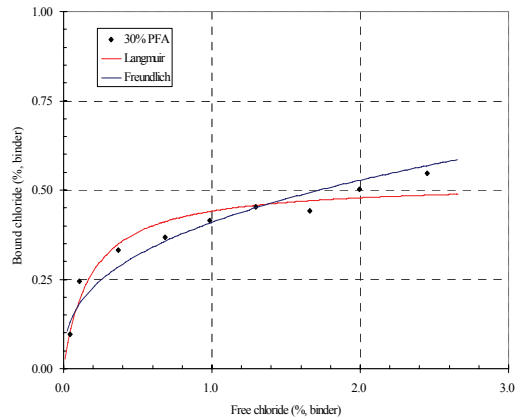
고정염소이온량을 측정하는 종합적인 방법은 현재까지도 정설이 없는 상태이다. 현재에도 시멘트계내의 고정화되어지는 염소이온을 측정하는 방법은 없지만, 자유염소이온은 추출이 가능하고 총염소이온량에서 자유염소이온량을 차감하여 그것을 고정염소이온으로 고려하고 있다. 자유염소이온량의 결정에 있어서 수분추출방법과 공극압력주입방법을 주로 사용한다. 공극압력주입방법은 고압하의 시멘트 페이스트로부터 공극수를 추출하는 방법을 말하지만, 이 방법은 고압에 의한 고정염소이온의 일부 침출로 인해 자유염소이온량이

상대적으로 과대평가된다는 단점을 가지고 있다.<sup>[25]</sup> 자유염소이온은 콘크리트 혹은 시멘트내의 공극수의 가열을 통해 추출할 수 있다.<sup>[26]</sup> 염소이온농도의 측정은 전위차적정법 혹은 염소이온 민감도 분석을 통해 측정할 수 있다. 공극압력주입방법과 비교하여, 수분추출법을 통한 공극수의 염소이온은 측정시료의 분말도, 혼합수의 양, 온도, 교반방식 및 추출시간에 상당히 의존하는 경향을 보인다.<sup>[27]</sup> 그러므로, 시멘트 페이스트 내의 고정/자유 염소이온농도에 대한 측정 방식에 대한 확신 및 더욱 정교하고 정확한 조사가 필수적으로 동반되어야 할 것이다.

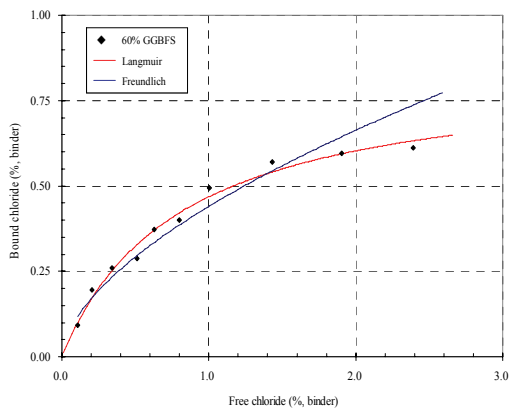
본 연구에서, 재령 7일에서의 염소이온 고정화 능력



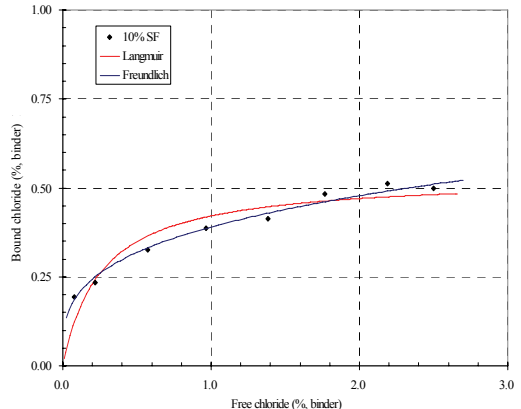
(a) OPC



(b) 30% PFA



(c) 60% GGBFS



(d) 10% SF

Fig. 3 Chloride binding behaviour described by the Langmuir and Freundlich isotherms for (a) OPC, (b) 30% PFA, (c) 60% GGBFS and (d) 10% SF pastes.

은 낮은 수준의 수화도 및 포졸란계 재료의 잠재 수경성 반응으로 인해 아주 낮게 평가되었다. 그러므로, 주어진 총염소이온농도에 비해 증가된 자유염소이온농도로 인해 시멘트계와 접촉한 철근의 부식위험성이 상대적으로 높다고 할 수 있다. 그럼에도 불구하고 기존의 연구자들은 실험상의 편의성 및 신속한 결과도출을 위해 콘크리트 혹은 모르타 시편에 강제적으로 염소이온을 주입시켜 이를 외부에서의 염분침투와 같다고 가정하여 연구를 수행하였다.<sup>(16)</sup> 그러나 내부염분주입의 경우 양생중에 수산화물을 포함한 수화 생성물과 염소이온의 완충역할로 인해 실제적으로 내부염분주입으로 인한 실험이 외부에서의 염분침투에 비해 더 높은 부식률을 가진다는 연구결과가 있었다.<sup>(29)</sup> 따라서 낮은 농도의 염소이온을 함유한 내부혼입시험의 경우가 낮은 수화도를 가진 외부환경에서의 염소이온 침투의 경우보다 부식이 더 잘 일어난다고 할 수 있다. 그러므로, 내부 염소이온 혼입에 의한 경우가 철근부식을 다소 과대평가한다고 할 수 있으며, 최근 연구의 경우는 내부혼입시험의 경우가 외부침투시험에 비해 2~3배 가량 부식위험성이 높다고 보고되어지고 있다.<sup>(30)</sup> 그러므로, 초기제형에서 염소이온 고정화능력의 감소는 내부염소이온을 사용한 부식실험과의 연계성으로 필히 고려하여야 할 것이다.

### 4.3 콘크리트 구조물로의 염소이온 침투

염소이온고정화능력은 콘크리트 구조물내의 염해부식에 있어서 상당한 함축성을 시사한다. 일반적으로 총염소이온량의 측면에서 부식임계염소이온농도를 시멘트 중량의 0.4%로 가정하고 있는데,<sup>(31)</sup> 이는 오로지 자유염소이온만이 부식과정에 참여한다고 하여 가정된 값이다. 그러나, 본 연구를 통해, 염소이온 고정화능력값(고정염소이온농도/총염소이온농도)이 OPC, PFA, GGBFS 그리고 SF의 경우에 0.51, 0.70/0.84, 0.48/0.60, 0.51/0.75로 각각 나타나 총염소이온농도를 기준으로 0.4%보다 적은범위에서 임계 부식염소이온량이 결정되었음을 알 수 있다.

또한, 기존 염해부식의 관점에서 C3A량과 염소이온 고정화능력의 관계에 대한 연구로서 Hussain등<sup>(11)</sup>은

시멘트내의 C3A량이 시멘트 중량당 2.43~14%로 증가함에 따라 임계염소이온농도가 각각 2.43~1%로 증가한다고 주장하였다. 임계염소이온농도와 C3A량의 관계는 11.2%의 C3A를 가진 OPC의 경우 임계염소이온농도가 1%인 반면, 1.41%의 C3A를 가진 내황산염시멘트가 임계염소이온 농도가 더 낮은 결과를 통해 뒷받침되고 있다.<sup>(12)</sup> 또한, 높은 자유염소이온농도로 인해 내황산염시멘트를 사용한 콘크리트가 OPC 콘크리트에 비해 부식률이 더 높음을 알 수 있다.<sup>(13)</sup> 그러나 높은 염소이온의 고정화가 항상 높은 임계염소이온농도를 보장하지는 않는다. Hansson과 Sorenson<sup>(32)</sup>이 수행했던 임계염소이온농도의 분석을 통해 부식위험성과 염소이온의 고정화가 관련이 없다는 보고도 있었다. Breit 와 Schiessl<sup>(33)</sup>의 경우 OPC와 SRPC 콘크리트가 시멘트 단위중량비로 0.2~0.4%의 범위 내에서 서로 유사하다고 주장하였으며, 부식 지표에 있어서 염소이온의 고정화보다 철근-콘크리트 계면에서의 공극량이 더욱 부식에 영향을 끼친다고 주장하였다.<sup>(34)</sup> 이러한 사례들을 통해 염소이온고정화능력이 부식위험성과는 다소 개연성이 떨어진다고 얘기할 수 있는데, 이는 아마도 부식개시과정상의 고정염소이온의 참여에 기인한 결과로 얘기할 수 있다.<sup>(35)</sup>

PFA와 GGBFS가 확산계수를 감소시켜 콘크리트 내 염소이온의 이동에 큰 영향을 끼친다는 것은 잘 알려진 사실이다. PFA와 GGBFS 콘크리트의 염소이온 이동의 감소는 공극구조의 재분배에 기인하며,<sup>(36)</sup> 염소이온의 고정화능력을 증가시킨다.<sup>(2,37-41)</sup> 예측모델에 있어서는 주어진 확산계수내에서 콘크리트 표면의 총염소이온이 증가함에 따라 염소이온고정화능력이 증가한다고 보고하였다.<sup>(14)</sup> 콘크리트 표면에서 덮개까지의 거리가 증가함에 따라, 연속적인 총염소이온의 형성에 기인한 고정화효과로 인해 표면염소이온농도가 증가하였다. 염소이온확산계수의 감소는 염해부식의 관점에서 표면염소이온농도를 증가시키는 지표가 된다는 점을 얻을 수 있다. 따라서 염소이온 고정화능력의 최적화를 통해 염소이온의 이동을 지연시키는 연구가 필요하며 이는 철근부식을 판단하는 지표로서의 역할을 담당하게 될 것이다.

## 5. 결 론

본 연구를 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1) 초기재령에서의 화학적 구속에 따른 염소이온고정화는 결합재 종류 및 시멘트내의 염소이온농도에 크게 의존하였다. 혼합된 시멘트 페이스트내의 염소이온농도의 증가는 높은 농도에서 시멘트 페이스트내의 고정화능력 저하로 인해 감소하는 경향을 보였다. 또한 PFA와 GGBFS의 경우는 치환률에 따라 염소이온고정화능력이 증가하였으나, 일부는 잠재수경성반응에 기인한 초기재령에서의 포졸란 반응의 비활성화로 인해 염소이온고정화능력이 감소하였다. SF의 경우에 있어서 염소이온고정화능력의 감소는 공극수내의 pH의 저하에 따른 결과로 설명된다.
- 2) 초기재령에서의 전체 결합재의 염소이온의 고정화는 총염소이온량으로 OPC, 30% PFA, 60% GGBS, 10% SF의 경우에 0.26, 0.40, 0.32 및 0.37로 나타나 결합재 중량당 0.4% 미만이었으며, 이는 시멘트계의 수화반응의 지속진행 및 염해에 대한 완충효과의 부족, 공극수내의 pH와 고정화된 수화물이 시멘트계내에서 비활성화 된 것에 기인한 연구결과로 판단된다.
- 3) 내재염분 혼입에 따른 초기재령에서의 염소이온의 고정화능력측정에 따른 염해 열화 저항성의 순서는 30%PFA > 10%SF > 60%GGBFS > OPC의 순서로 나타나고 있음을 확인하여 결합재의 영향으로 인한 초기 화학적 고정화 특성을 확인하였다.
- 4) Langmuir isotherm과 Freundlich isotherm의 적용을 통해 염소이온의 고정화 거동이 잘 서술되었다. 그러나 시간에 따른 염소이온고정화 거동을 예측하기 위해서는 수화도 및 pH의 저하에 따른 고정화능력에 관한 지속적인 모니터링이 필요한 것으로 나타났다.

### 감사의 글

이 논문은 콘크리트 코리아 연구단(Concrete Korea; 과제번호 05 건설핵심 D11-01) 및 사회기반시설물

평가 중점 연구단(ISARC; 과제번호 C104A1020001-04A0202-00000)의 재정적 지원을 받아 연구되었으며 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. Glass, G.K. and Buenfeld, N.R., "Reinforced concrete-The principles of its deterioration and repair", In: Modern Matters-Principles and Practice in Conserving Recent Architecture, S. McDonald, (Eds.), Donhead Publishing, 1996, pp. 101-112.
2. Delagrave, A. Marchand, J. Ollivier, J-P, Julien, S. and Hazrati, K., "Chloride binding capacity of various hydrated cement paste systems", Adv. Cem. Mat. 6, 1997, pp. 28-35.
3. Mohammed, T.U. and Hamada, H., "Relationship between free chloride and total chloride contents in concrete", Cem. Concr. Res. 33, 2003, pp. 1487-1490.
4. Dhir, R.K. and Jones, M.R., "Development of chloride-resisting concrete using fly ash", Fuel 78, 1999, pp. 137-142.
5. Glass, G.K. Hassanein, N.M. and Buenfeld, N.R., "Neural network modelling of chloride binding", Mag. Concr. Res., 49, 1997, pp. 323-335.
6. Arya, C. Buenfeld, N.R. and Newman, J.B., "Factors influencing chloride-binding in concrete", Concr. Res. 20, 1990, pp. 291-300.
7. Suryavanshi, A.K. Scantlebury, J.D. and Lyon, S.B., "Mechanism of Friedel's salt formation in cements rich in tri-calcium aluminate", Cem. Concr. Res. 26, 1996, pp. 717-727.
8. Xu, Y., "The influence of sulphates on chloride binding and pore solution chemistry", Concr. Res. 27, 1997, pp. 1841-1850.
9. Sandberg, P., "Studies of chloride binding in concrete exposed in a marine environment", Cem. Con. Res., 29, 1999, pp. 473-477.
10. Neville, A.M., "Properties of Concrete", 4th edn., 1995, Longman Group Ltd.
11. Hussain, S.E., Rasheeduzafar, S. Al-Musallam, A. and Al-Gahtani, A.S. "Factors affecting threshold chloride for reinforcement corrosion



- in concrete", *Cem. Concr. Res.*, 25, 1995, pp. 1543-1555.
12. Suryavanshi, A.K. Scantlebury, J.D. and Lyon, S.B., "The binding of chloride ions by sulphate resistant Portland cement", *Cem. Concr. Res.*, 25, 1995, pp. 581-592.
  13. Page, C.L. Short, N.R. and Holden, W.R., "The influence of different cements on chloride-induced corrosion of reinforcing steel", *Cem. Concr. Res.* 16, 1986, pp. 79-86.
  14. Glass, G.K. and Buenfeld, N.R., "The influence of chloride binding on the chloride induced corrosion risk in reinforced concrete", *Corros. Sci.* 42, 2000, pp. 329-344.
  15. Sandberg, P., "Studies of chloride binding in concrete exposed in a marine environment", *Concr. Res.* 29, 1999, pp. 473-477.
  16. Arya, C. Buenfeld, N.R. and Newman, J.B., "Assessment of simple methods of determining the free chloride ion content of cement paste", *Cem. Concr. Res.* 17, 1987, pp. 907-918.
  17. Sergi, G. Yu, S.W. and Page, C.L., "Diffusion of chloride and hydroxyl ions in cementitious materials exposed to a saline environment", *Mag. Concr. Res.*, 44, 1992, pp. 63-69.
  18. "Standard test method for water-soluble chloride in mortar and concrete", ASTM C1218/C1218M-99.
  19. Page, C.L. Short, N.R. and El Tarras, A., "Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes", *Cem. Concr. Res.* 11, 1981, pp. 395-406.
  20. Dhir, R.K. El-Mohr, M.A.K. and Dyer, T.D., "Chloride binding in GGBS concrete", *Cem. Concr. Res.* 26, 1996, pp. 1767-1773.
  21. FIP, *Condensed Silica Fume in Concrete: State of Art Report*, 1st edn., 1988, Thomas Telford.
  22. Glass, G.K. and Buenfeld, N.R., "The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete", *Corros. Sci.* 39, 1997, pp. 1001-1013.
  23. Tritthart, J., Chloride binding: "II The influence of the hydroxide concentration in the pore solution of hardened cement paste on chloride binding", *Cem. Concr. Res.* 19, 1989, pp. 683-691.
  24. Byfors, K. Hansson, C.M. and Tritthart J., "Pore solution expression as a method to determine the influence of mineral additives on chloride binding", *Cem. Concr. Res.*, 16, 1986, pp. 760-770.
  25. ASTM C 1218, "Standard test method for water-soluble chloride in mortar and concrete", American Society for Testing and Materials 1999 USA.
  26. Ary, C. and Newman, J.B., "An assessment of four methods of determining the free chloride content of concrete", *Mater. Struct.*, 23, 1990, pp. 319-330.
  27. Arya C. and Xu, Y., "Effect of cement type on chloride binding and corrosion of steel in concrete", *Cem. Concr. Res.*, 25, 1995, pp. 893-902.
  28. Lambert, P. Page, C.L. and Vassie, P.R.W., "Investigations of reinforcement corrosion. 2. Electrochemical monitoring of steel in chloride-contaminated concrete", *Mater. Struct.*, 24, 1991, pp. 351-358.
  29. Glass, G.K. Reddy, B. Buenfeld, N.R. and Viles, R.F., "Process for the protection of reinforcement in reinforced concrete", International Patent Publication 2001 No. WO 01/55056 A1.
  30. Song, H.W. and Ann, K.Y., "Chloride threshold level for steel corrosion in concrete", *Corrosion Science*, V.49, 2007, pp. 4113-4133.
  31. British Standard 8110: "Part 1. Structural use of concrete - Code of practice for design and construction", British Standards Institute 1985 UK.
  32. Hansson, C.M. and Sorensen, B., "The threshold concentration of chloride in concrete for initiation of reinforcement corrosion", In: *Corrosion Rates of Steel in Concrete*, Berke, N.S. Chaker, V. and Whiting, D. eds., ASTM STP 1065, 1988, pp. 3-16.
  33. Breit, W. and Schiessl, P., "Investigation on the threshold value of the critical chloride content", In: *4th CANMET/ACI Conference on Durability of Concrete*, V.M. Malhotra, eds., ACI SP70, 1997, pp. 363-372.

- 
34. Ann, K.Y. and Buenfeld, N.R., "The influence of calcium nitrite on the initiation of chloride-induced corrosion of steel in concrete", In: Concrete under Sever Condition, Oh, B.H. Sakai, K. Gjorv, O.E. and Banthia, N. eds., Consec 04, 2004, pp. 287-296.
  35. Glass, G.K. Reddy, B. and Buenfeld, N.R., "Corrosion inhibition in concrete arising from its acid neutralisation capacity," Corros. Sci., 42, 2000, pp. 1587-1598.
  36. Hussain, S.E. and Rasheeduzafar, S., "Corrosion resistance performance of fly ash blended cement concrete", ACI Mat. J. 91, 1994, pp. 264-273.
  37. Song, H. W. Lee, C.H. and Ann, K.Y., "Factors influencing chloride transport in concrete structures exposed to a marine environment", Cem, Concr, Com, V. 30, 2008, pp. 113-121.
  38. Song, H. W. Ann, K.Y. Lee, C.H. Jung, M.S., "Chloride threshold value for steel corrosion in concrete considering the buffering capacity against a fall in the pH", ACI Mat J, 2008 in revision.
  39. Ann, K.Y. Song, H.W. Lee, C.H. and Lee, K.C., "Build-up of surface chloride and its influence on corrosion initiation time of steel in concrete", EASEC-10, The Tenth East Asia-Pacific Conference on Structural Engineering & Construction, Thai, Bangkok, 2006, pp. 265-274.
  40. Song, H. W. Ann, K.Y. Lee, C.H. Jung, M.S., "Chloride binding isotherms in cement paste containing various binders", Life Cycle Management of Coastal Concrete Structures Conference. Nagaoka, Japan, 2006, pp. 109-114.
  41. Song, H. W. Lee, C.H. Jung, M.S. and Ann, K.Y., "Development of chloride binding capacity in cement pastes and the influencing of the pH of hydration products", J. Can, Civ, Eng, 2008 in revision.
  42. Song, H. W. Pack, S.W. Lee, C.H. and Kwon, S. J., "Service life prediction of concrete structures under marine environment considering coupled deterioration", Res, Build, Mon, V. 12, N. 4, 2006, pp. 265-284.

(접수일자 : 2008년 4월 1일)  
(심사완료일자 : 2008년 7월 11일)