



분극저항 측정기법을 이용한 혼합 시멘트 모르타르의 임계 염화물 농도에 대한 연구

송하원¹⁾ · 이창홍^{1)*} · 이근주¹⁾ · 안기용¹⁾

¹⁾연세대학교 사회환경시스템공학부

A Study on Chloride Threshold Level of Blended Cement Mortar Using Polarization Resistance Method

Ha-Won Song,¹⁾ Chang-Hong Lee,^{1)*} Kewn-Chu Lee,¹⁾ and Ki-Yong Ann¹⁾

¹⁾Dept. of Civil and Environmental Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

ABSTRACT The importance of chloride ions in the corrosion of steel in concrete has led to the concept for chloride threshold level (CTL). The CTL can be defined as the content of chlorides at the steel depth that is necessary to sustain local passive film breakdown and hence initiate the corrosion process. Despite the importance of the CTL, due to the uncertainty determining the actual limits in various environments for chloride-induced corrosion, conservative values such as 0.4% by weight of cement or 1.2 kg in 1 m³ concrete have been used in predicting the corrosion-free service life of reinforced concrete structures. The paper studies the CTL for blended cement concrete by comparing the resistance of cementitious binder to the onset of chloride-induced corrosion of steel. Mortar specimens were cast with centrally located steel rebar of 10 mm in diameter using cementitious mortars with ordinary Portland cement (OPC) and mixed mortars replaced with 30% pulverized fuel ash (PFA), 60% ground granulated blast furnace slag (GGBS) and 10% silica fume (SF), respectively, at 0.4 of a free W/B ratio. Chlorides were admixed in mixing water ranging 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 and 3.0% by weight of binder(Based on Cl). Specimens were cured 28 days at the room temperature, wrapped in polyethylene film to avoid leaching out of chloride and hydroxyl ions. Then the corrosion rate was measured using the polarization resistance method and the order of CTL for binder was determined. Thus, CTL of OPC, 60%GGBS, 30%PFA and 10%SF were determined by 1.6%, 0.45%, 0.8% and 2.15%, respectively.

Keywords : chloride threshold level (CTL), blended concrete, chloride induced corrosion, polarization resistance method

1. 서 론

염화물에 의한 철근의 부식은 콘크리트구조물내의 철근과 콘크리트 계면에서의 주된 열화인자로서 작용하게 된다.¹⁾ 일단 염화물농도가 특정 임계염화물농도를 초과하게 되면 철근의 부식이 개시되게 되며, 이러한 임계염화물농도 (이하 CTL)와 관련하여 보통포틀랜드시멘트 (이하 OPC)의 경우 실험실 혹은 현장조건에서의 값은 많은 연구자들에 의해 조사 및 축적되어온 것이 사실이다.²⁻⁴⁾ 그러나 최근에 이르러 고성능콘크리트 혹은 고내구성 콘크리트구조물에 대한 사회적 관심 및 수요가 증가됨에 따라 OPC에 혼화재를 첨가한 혼합콘크리트의 경우에 대한 CTL의 필요성이 증대되고 있는 실정이다.⁵⁾

철근부식에 있어서 자유염소이온이 주로 부식에 관여

하고 있음은 주지의 사실이다. [Cl : OH] 농도비가 0.6을 초과하면 철근/콘크리트 계면을 둘러싸고 있는 부동태피막의 손상이 일어나게 되고 국부적인 부식이 시작된다고 알려져 있다.

그러나 오랜기간 동안 다수의 연구자들이 임계염화물농도와 관련하여 연구를 수행해 왔음에도 불구하고 첨가 혼화재의 종류 및 물/결합재비 (W/B) 혹은 제반 환경조건에 따라 임계염화물농도의 제시값에는 상당히 다양한 분포를 보이며 국제적으로도 OPC에 관해서만 임계염화물농도값을 제시하고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 이러한 각종 혼화재를 첨가한 혼합 모르타르의 경우에 대해 결합재 치환적용에 따른 부식임계치를 내재염분혼입에 따른 부식측정방법을 통해 제시하고자 하였다.

이를 위해, 본 연구에서는 우선적으로 세계 각국의 연구자들이 대표적으로 제시한 임계염화물농도값에 대해 문헌분석을 수행하였고, 이후 본 실험연구를 통해 10단계의 내재염분 혼입을 통한 상세화된 염분 농도단계를

*Corresponding author E-mail : lch1730@yonsei.ac.kr

Received May 23, 2008, Revised November 27, 2008

Accepted April 17, 2009

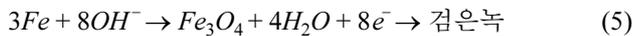
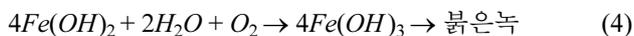
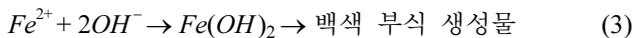
©2009 by Korea Concrete Institute

둔 후 선형분극저항측정법을 통해 개방회로전위, 분극저항 및 부식전류값을 도출하여 그에 따른 각 혼화재별 임계염화물농도값을 추정하는 실험연구를 수행하였다.

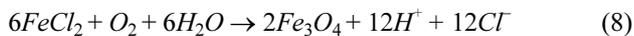
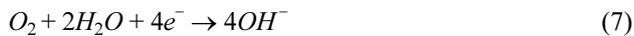
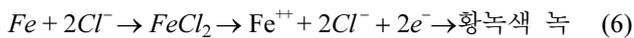
2. 부식이론 및 문헌연구

자유염소이온의 존재는 Pourbaix diagram (Fig. 1)을 통해서도 부동태피막의 감소에 기여함을 알 수 있다.^{6,7)}

부식 반응은 다음과 같이 이루어진다.⁸⁾



여기서, 고농도의 염분농도조건의 경우



철근과 염소이온농도의 관계는 근본적으로 자유염소이온이 부식반응에 참여하고, 또한 수산화철이 형성되면 재사용됨으로써 지속적인 관계를 형성하는 자기영속적인 관계라 할 수 있다.⁹⁾ 사실상 자유염소이온은 콘크리트

내 부식반응 전반에 걸쳐서 반응촉매로서 작용을 하게 되며, 콘크리트 내 철근주위의 강알칼리성 상태를 중성화하여 피막을 국부적으로 파괴하여 철근부식의 전이를 돕는 역할을 하게 된다.

한편, 철근부식은 특정 염화물농도가 철근계면에 도달하였을 때 발생하게 된다. 이 농도를 임계염화물농도 혹은 염화물농도를 위한 허용한계라 부른다.¹⁰⁻¹²⁾ 일반적으로 이 CTL은 실내실험에서의 경우, 원형 공시체시편의 분석을 통해 시멘트 중량당 백분율로 표시되게 되는데 이는 산화칼슘 혹은 산화알루미늄 등의 시멘트구성성분과 염소이온이 반응하는 복합반응으로 작용되기 때문이다.¹³⁾ 이와는 대조적으로, 실제 교량이나 구조물로부터 코어링된 원형시편의 경우는 콘크리트 중량당 백분율로 표시되게 되며 이는 기존 구조물에서의 시멘트 함유량을 정확히 추측하기가 어렵기 때문이다.¹⁴⁾ 그러나 부식의 관점에서는 오직 자유염소이온농도만이 철근부식에 주요 영향을 끼치는 인자로서 고려된다.¹⁵⁾

본 연구에서는 기존의 문헌연구를 통해 부식측정방법에 따른 부식전위특성에 대해 Table 1과 같이 다양한 CTL, 환경조건, 전기부식측정방법 등을 통해 CTL의 재분석을 수행하였다. 그러나 세계 각국의 연구자별 임계염화물농도 제시값의 경우, 염분농도 측정방법 혹은 표현방법에 있어서도 다종 다양한 분포를 가지고 있음을 알 수 있다.

따라서 Table 1로부터, 각 연구자들의 연구 결과의 최소/최대에 근거를 둔 각 결합재별 임계염화물농도는 총염화물농도 표기의 경우 OPC=0.4~2.9, GGBS=0.97~1.5 및 PFA=0.6~1.5 등으로 나타났다. 또한, 자유염화물농도 표기의 경우는 OPC=0.1~0.5, GGBS=0.03 및 PFA=0.6~1.5로 나타났고, [Cl:OH] 농도비의 경우 OPC=0.16~3.98, GGBS=0.23 및 PFA=0.19로 분포되는 것을 확인하였으며 특히 결합재가 치환된 혼합콘크리트의 경우는 자료가 극미한 것도 확인하였다.

3. 실험

본 실험 연구에서는 혼합 모르타르시편의 단계별 내부 염분혼입 실험을 통해 각종 결합재 치환적용시의 혼합 모르타르시편의 부식특성 및 CTL을 선형분극저항측정법에 의해 도출하여 OPC 기준으로만 정의되고 있는 CTL에 대해 문제점을 제기하고자 하였다.

3.1 사용 재료

혼합시멘트 제조용으로 시멘트는 S사 보통포틀랜드시멘트 (OPC)를 사용하였다. 플라이애쉬는 국내 유연탄계 화력발전소인 B 발전소에서 발생된 것을 사용하였으며 고로슬래그미분말의 경우는 K 제철에서, 실리카퓌의 경우는 수입 판매업체인 S사에서 취급하는 것을 사용하였다. 또한, OPC의 경우에 분말도는 $(3,200 \pm 300 \text{ cm}^2/\text{g})$, 플

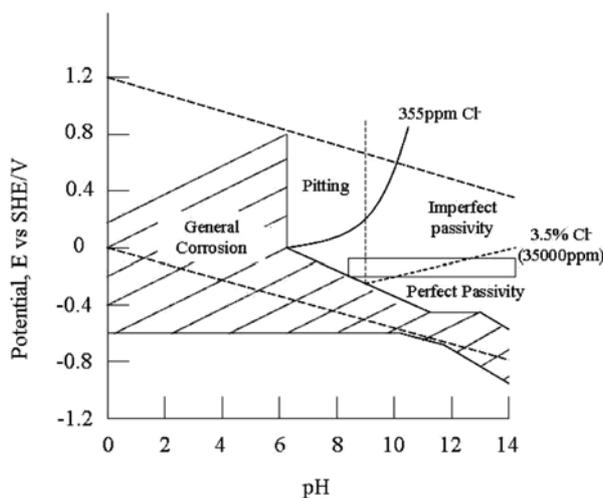


Fig. 1 Influence of chloride on corrosion and passivation of iron

Table 1 Chloride threshold level reported by various authors with varying conditions

| Condition | Threshold values | | | Detection method | Reference | |
|---|--|--|--|--|--------------------------------|--------|
| | Total chloride (wt % cem.) | Free chloride (wt % cem.) | [Cl ⁻]/[OH ⁻] | | | |
| Solution simulating concrete | | | 0.6 | Half-cell potential | 16) | |
| | | | 0.3 | Corrosion rate by polarization | 17) | |
| | | | 0.25~0.8 | Corrosion rate by polarization | 18) | |
| Specimen+ internal chloride | | | 8~63 | Corrosion rate by polarization | 19) | |
| | 0.632~0.771 | | | Corrosion rate by polarization | 20) | |
| | 0.44~2.32 | | | Corrosion rate by polarization | 21) | |
| | 0.78(OPC, W/C=0.55) 0.93(OPC, W/C=0.45) 0.89(OPC, W/C=0.35) 0.45(SRPC) 0.90(15%PFA) 0.68(30%PFA) 0.97(30%GGBS) | 0.12 0.11 0.12 0.10 0.11 0.07 0.03 | 0.16 0.26 0.19 0.27 0.19 0.21 0.23 | | Half-cell potential | 22) |
| | 0.73±0.025 | 0.50±0.03 | 1.76±0.3 | Corrosion rate by polarization | 23) | |
| | 1.24~3.08 | 0.36~1.16 | 1.17~3.98 | Corrosion rate by polarization | 24) | |
| | 0.5~1.0(OPC) 1.0~1.5(GGBS) 1.0~1.5(PFA) | | | | Macrocell current | 25) |
| | 0.45~1.15 | | | When Cl ⁻ /OH ⁻ =0.6, corrosion is regarded as being initiated | 26) | |
| | 0.35(C ₃ A=2.43%) 0.62(C ₃ A=7.59%) 1.00(C ₃ A=14.0%) | 0.14 0.17 0.22 | | Cl ⁻ /OH ⁻ =0.3 (high pressure pore solution extrusion) | 27) | |
| | 0.32(C ₃ A=2.43%) 0.58(C ₃ A=7.37%) 0.42(C ₃ A=9.10%) 1.00(C ₃ A=14.0%) | | | Cl ⁻ /OH ⁻ =0.3 (Water extraction method) | 28) | |
| | 0.5~2.0 | | | Macrocell current | 29) | |
| | 0.079~0.19 | | | Corrosion rate by AC impedance | 30) | |
| | | | 0.15~0.69 | Corrosion rate by polarisation | 31) | |
| | 0.32~1.9 | | | Mass loss | 32) | |
| | 0.2~0.5 | | | Corrosion rate by polarization | 33) | |
| | 2.42 | | | Corrosion rate by polarization | 34) | |
| | Specimen+ external chloride | 1.23(SS304) 0.82(Microcomposite) 1.91(SS316LM) 0.09(ASTM A 615) | | | Corrosion rate by polarization | 35,36) |
| | | 0.227 (natural) 0.152 (electric field) | | | Corrosion rate by polarization | 37) |
| 0.5~1.5 | | | | Half-cell potential | 38) | |
| 0.70(OPC) 0.65(15%PFA) 0.50(30%PFA) 0.20(50%PFA) | | | | Mass loss | 39) | |
| 1.8~2.9 | | | | Corrosion rate by polarization | 40) | |
| 0.5~1.4 | | | | Not mentioned | 41) | |
| 1.6~2.5 | | | | Corrosion rate by polarization | 42) | |
| 0.5 | | | | Mass loss | 43) | |
| 0.6~1.4 | | | Macrocell | 44) | | |
| Structure | 0.2~1.5 | | | Mass loss + visual examination | 45) | |

라이에쉬는 2,400 cm²/g, 고로슬래그미분말은 4,000 cm²/g, 실리카폼은 (150,000~300,000 cm²/g)이며 OPC의 내부 염

소 이온량은 0.02% 이하였다. 사용재료의 화학적 성질은 Table 2에 나타내었다.

Table 2 Chemical composition of various binder

| | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | Mn ₂ O ₃ | TiO ₃ | 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 |

* Ignition loss

3.2 시편의 제작 및 준비

혼합 시멘트 모르타르의 배합에 있어서 혼화재의 치환율은 [OPC], [60%OPC+40%GGBS](이하 40%GGBS), [90%OPC+10%SF](이하 10%SF) 및 [70%OPC+30%PFA](이하 30%PFA)의 4종류로 설정하였으며, 물-시멘트비는 40%로 결합재-표준사비는 1:2.45의 중량비로 설정하여 시편을 준비하였다. 또한, 각 결합재별 시편은 동일배합 10개에 대한 측정을 수행하였으며 다시 10단계 (CI기준; 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0% of binder)의 내부 염분혼입을 적용하였다. 각 시편은 소정의 비율로 원재료들이 충분히 혼합되도록 건비빔한 후, 물을 가하여 모르타르 믹서로 5분간 습식 혼합하여 Φ50×90 mm의 몰드에 타설하였으며, 사용 원형철근의 경우는 Φ10×90 mm의 철근을 상부의 경우엔 20 mm, 하부의 경우엔 10 mm로 설정하여 에폭시 코팅을 하였으며 부식전류측정시의 부식 발생 가능면적을 1,884 mm²로 고정하였다. 또한, 모르타르내의 철근의 고정과 관련하여서는 기 제작된 플라스틱 브릿지를 몰두상부에 위치시켜서 철근의 볼트연결을 통해 타설 모르타르의 중앙에 위치토록 고정하였다. 타설된 시편은 표준 양생실 (온도 20°C, 습도 60%)에서 1일간 양생한 다음 탈형하여, 20±2°C인 기상에서 염분 및 수분손실방지를 위해 폴리에틸렌 필름을 이용한 막양생을 28일간 실시하여 선형분극저항 측정에 의한 부식전위를 측정하였다.

3.3 분극저항측정법에 의한 부식전위 측정

혼합 시멘트 모르타르의 분극저항측정은 다음과 같이 Stern-Geary의 식에 의거한 전위차 (ΔE) 및 전류 (ΔI)의 직선관계로 나타낼 수 있다.

$$\Delta E = \Delta I \cdot R_p \tag{9}$$

여기서, R_p 는 분극저항이며, 이 R_p 는 식 (10)과 같이 나타내어 부식전류를 구하였다.

$$i_{corr} = K/R_p \tag{10}$$

여기서, 파라미터 K는 활성화 상태에서는 26 mV, 부동태 상태에서는 52 mV로 하였다.¹³⁾ 한편, 본 실험에서 부식

전류 측정을 위한 potential sweep rate는 10 mV/min 로 하였으며, 전위차 범위는 0~1,000 mV로 설정을 하였다.

또한, 측정시 실내 실험실의 온도는 20±2°C이었다. Fig. 2는 부식전류측정을 위한 전체적인 실험 개괄도를 도식화하여 나타낸 것이다.⁴⁶⁾

한편, 본 연구에서 10단계의 내부염분혼입을 적용하여 측정된 부식전류측정 후에는 각 시편을 모두 쪼개어 부식발생여부를 육안으로 확인하여 검사하였으며, 이를 측정된 부식전류와 비교분석 하였다.

4. 실험 결과 및 분석

4.1 염분이 없는 경우의 부식전위특성

Fig. 3에는 내재염분이 없는 상태에서의 OPC, 60%GGBS, 30%PFA, 10%SF의 전류-전위의 비교 그래프를 나타내었다. 그림을 통해 각종 혼화재를 치환 적용한 경우의 전위특성은 30%PFA > 60%GGBS > OPC > 10%SF의 순서로 전위값을 보이면서, 그에 따른 전위차 범위 형성을 분명하게 보여주고 있다. 육안 확인 결과, 네종류의 모든 시편에서 패임(pitting)은 발생되지 않았으며, 결합재의 영

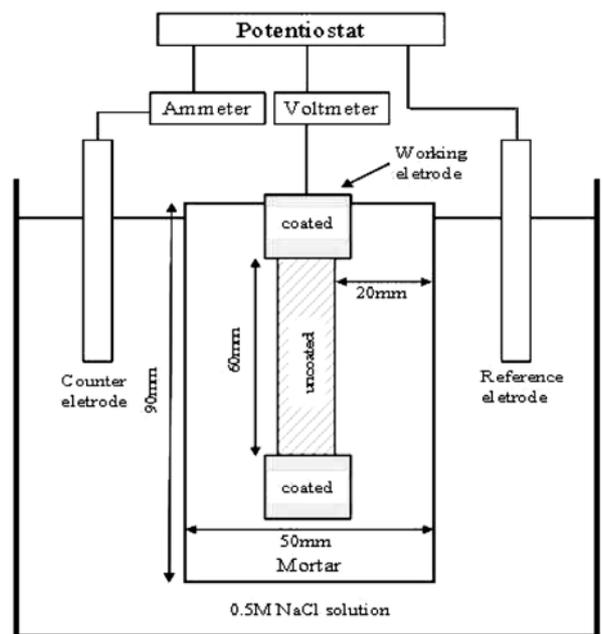


Fig. 2 Experimental set-up for corrosion test

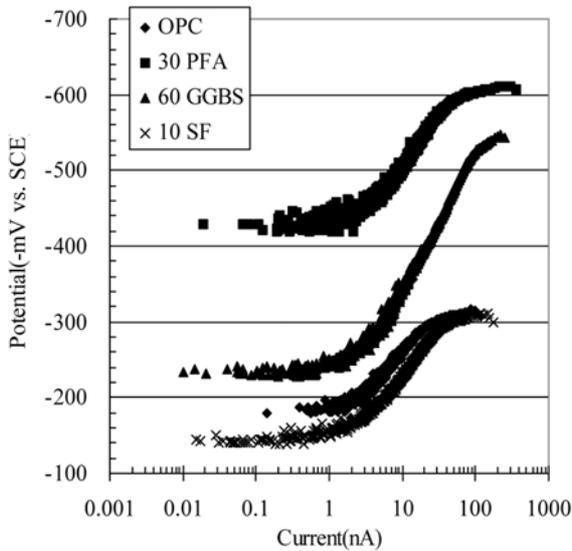


Fig. 3 Polarization curves for steel in mortar specimens. (a) OPC (b) 40%OPC+60%GGBS (c) 70%OPC+30%PFA (d) 90%OPC+10%SF

향에 따른 향후 부식 발생가능성의 우선순위는 전위차 범위가 높은 쪽에서부터 추론이 가능하며 이러한 결과는 내재염분혼입에 따라 추출된 CTL과의 영향과도 밀접히 관련되어있다고 할 수 있다.⁴⁷⁾

4.2 염분이 있는 경우의 부식전위특성

4.2.1 OPC

Fig. 4에는 OPC상태의 모르타르중 내재염분이 0, 1.0, 2.0 및 3.0 (% of binder)인 경우의 분극곡선을 나타내었다. 그림을 통하여 내재 염분 농도의 증가에 따른 부식 전위특성은 3.0% > 2.0% > 1.0% > 0%의 순서로 큰 부식 전위차 범위를 형성하며 나타나고 있으며, 특히 1.0%와 2.0%의 전위특성 비교에서는 상당한 전위차 차이가 나

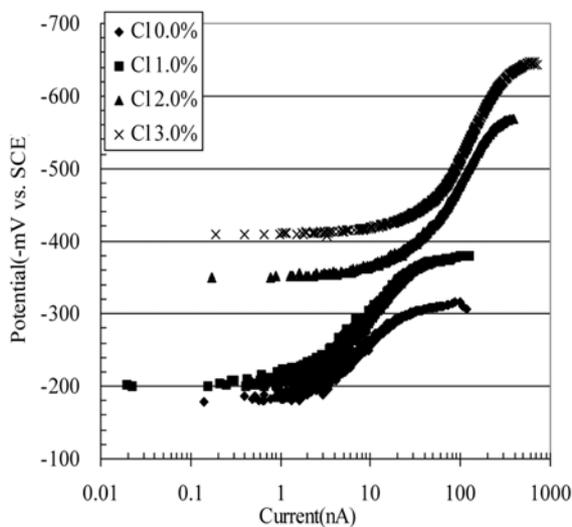


Fig. 4 Polarization curves for steel in OPC mortar (a) 0% (b) 1% (c) 2% (d) 3%

타나고 있음을 확인하여 이 부분에서 부식의 발생가능성이 증대되고 있음을 확인하였다.

4.2.2 고로슬래그

Fig. 5에는 60%GGBS 상태의 모르타르중 내재염분이 0, 1.0, 2.0, 3.0 (% of binder)인 경우의 분극곡선을 나타내었다. 그림을 통하여 내재 염분 농도의 증가에 따른 부식전위특성은 1.0% > 3.0% > 2.0% > 0%의 순서로 큰 부식전위차 범위를 형성하며 나타나고 있으며, 특히 1.0%에서 월등히 높게 나타나 이는 60%GGBS의 경우 염분 농도 1.0%범위내에서 CTL이 결정될 수 있음을 뒷받침하는 증거로 제시하였다.

4.2.3 플라이애쉬

Fig. 6에는 30%PFA 상태의 모르타르 중 내재염분이 0, 1.0, 2.0, 3.0 (% of binder)인 경우의 분극곡선을 나타내었다. 그림을 통하여 내재 염분 농도의 증가에 따른 부식전위 특성은 2.0% > 3.0% > 1.0% > 0%의 순서로 큰 부식전위차 범위를 형성하며 나타나고 있으며, 특히 2.0%에서 월등히 높게 나타나 Fig. 5에서 나타난 GGBS의 거동과 비교하여 임계염화물농도 상향효과를 기대할 수 있을 것으로 판단되었으나 놀랍게도 육안확인 검사 결과는 GGBS와 비슷한 0.6~0.8% 염분농도 범위에서 임계염화물농도가 결정되고 있음을 확인하였다. 결국, 이러한 결과는 플라이애쉬를 이루고 있는 주요 화합물인 이산화규소 및 산화알루미늄의 전기반응에 따른 전기 저항성으로 연결이 가능할 것으로 판단되며, OPC, GGBS 및 SF와는 전기부식반응에서의 이종 메커니즘에 따른 특이성에 기인한 결과로서 추론할 수 있을 것으로 분석된다.⁴⁸⁾

4.2.4 실리카폼

Fig. 7에는 10% SF 상태의 모르타르중 내재염분이 0, 1.0, 2.0, 3.0 (% of binder)인 경우의 분극곡선을 나타내

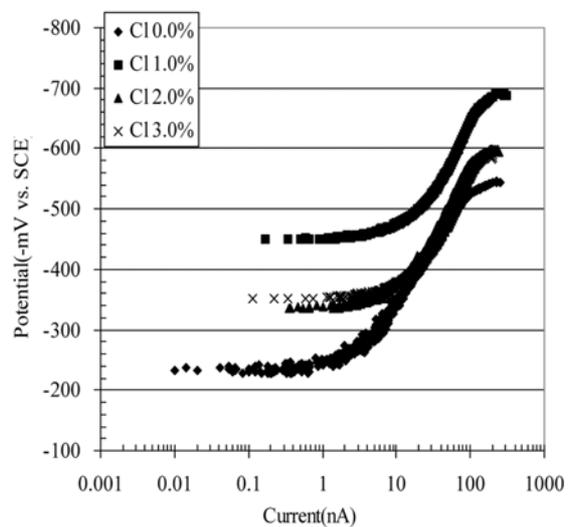


Fig. 5 Polarization curves for steel in 60% GGBS mortar (a) 0% (b) 1% (c) 2% (d) 3%

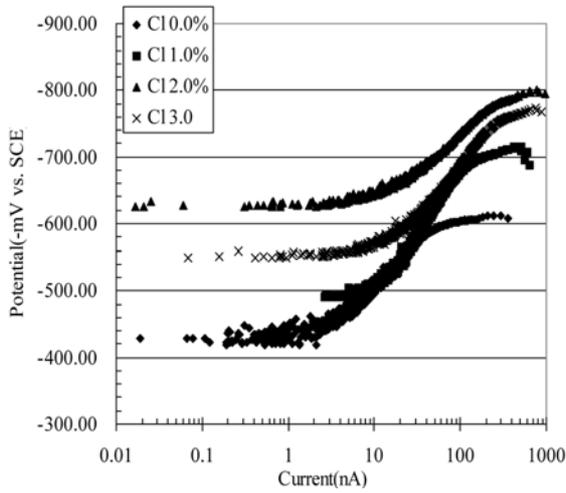


Fig. 6 Polarization curves for steel in 30%PFA mortar (a) 0% (b) 1% (c) 2% (d) 3%

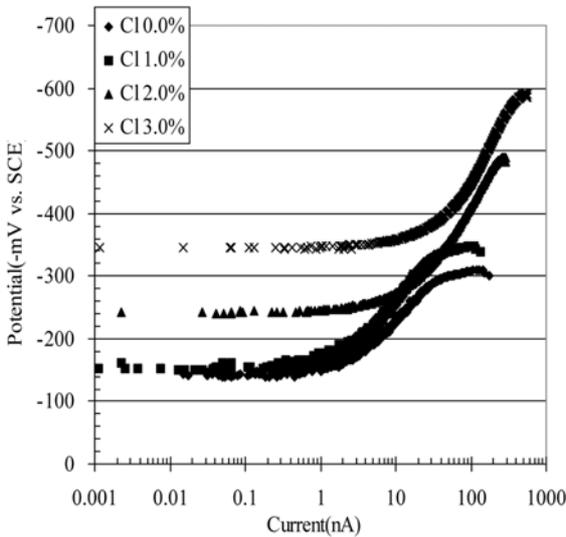


Fig. 7 Polarization curves for steel in 10%SF mortar (a) 0% (b) 1% (c) 2% (d) 3%

었다. 그림을 통하여 내재 염분 농도의 증가에 따른 부식전위 특성은 3.0% > 2.0% > 1.0% > 0%의 순서로 큰 부식전위차 범위를 형성하며 나타나고 있으며, 이는 OPC와 비슷한 거동이면서 GGBS와 PFA를 혼입한 모르타르 시편과는 대조를 이루고 있음을 확인하였다.

4.3 각종 혼합모르타르의 부식전위특성 비교

한편, Table 3에는 부식측정기로부터 계산된 각 시편의 내재염분농도에 따른 개방회로전위 (open circuit potential) 및 육안검사에 의한 공식발생확인 결과를 제시하였다. 아래의 표로부터 OPC의 경우는 염분농도 2.0%에서 부식이 확인되었으며 그에 따른 부식임계전위의 범위는 -243.6 ~ -316.8 mV의 범위로 추정할 수 있었다. 동일한 방법으로 60%GGBS, 30%PFA, 10%SF의 경우는 -200.4 ~ -358.4 mV,

Table 3 Polarization parameter and results for steel in OPC, 60%GGBS, 10%SF and 30%PFA binder with different concentration of chlorides

| System | Chloride level (% of binder) | OCP (-mV) vs. SCE | Polarization resistance(R_p): ohms/cm ² | Corrosion current (I_{corr}): μ A/cm ² | Visual observation |
|----------|------------------------------|-------------------|--|---|--------------------|
| OPC | 0.0 | -59.9 | 415.1 | 0.0421 | No pitting |
| | 0.2 | -106.9 | 171.7 | 0.1082 | No pitting |
| | 0.4 | -170.5 | 244.4 | 0.0737 | No pitting |
| | 0.6 | -26.7 | 119.3 | 0.1979 | No pitting |
| | 0.8 | -141.0 | 239.9 | 0.0865 | No pitting |
| | 1.0 | -123.7 | 249.4 | 0.0849 | No pitting |
| | 1.5 | -243.6 | 15.5 | 2.6632 | No pitting |
| | 2.0 | -316.8 | 9.0 | 3.5651 | Pitting |
| | 2.5 | -326.4 | 3.3 | 19.6822 | Pitting |
| | 3.0 | -392.1 | 2.0 | 58.3568 | Pitting |
| 60% GGBS | 0.0 | -286.4 | 118.1 | 0.2218 | No pitting |
| | 0.2 | -297.1 | 0.0 | 544.8405 | No pitting |
| | 0.4 | -48.3 | 283.3 | 0.0647 | No pitting |
| | 0.6 | -200.4 | 166.4 | 0.1496 | No pitting |
| | 0.8 | -358.4 | 9.1 | 9.1249 | Pitting |
| | 1.0 | -428.8 | 5.7 | 16.9235 | Pitting |
| | 1.5 | -336.0 | 14.7 | 2.6579 | Pitting |
| | 2.0 | -341.1 | 14.1 | 3.3263 | Pitting |
| | 2.5 | -309.5 | 44.4 | 0.6207 | Pitting |
| | 3.0 | -335.7 | 7.1 | 10.0268 | Pitting |
| 30% PFA | 0.0 | -356.2 | 58.9 | 0.4944 | No pitting |
| | 0.2 | -80.3 | 129.1 | 0.1379 | No pitting |
| | 0.4 | -145.2 | 24.4 | 1.5969 | No pitting |
| | 0.6 | -395.5 | 11.7 | 3.0080 | Pitting |
| | 0.8 | -303.5 | 10.3 | 4.8330 | Pitting |
| | 1.0 | -454.2 | 13.1 | 2.7640 | Pitting |
| | 1.5 | -292.9 | 9.4 | 3.6075 | Pitting |
| | 2.0 | -538.8 | 52.9 | 0.3024 | Pitting |
| | 2.5 | -523.4 | - | 0.0013 | Pitting |
| | 3.0 | -513.4 | 9.5 | 2.7056 | Pitting |
| 10% SF | 0.0 | -55.3 | 51.2 | 0.5889 | No pitting |
| | 0.2 | -108.2 | 23.2 | 2.3820 | No pitting |
| | 0.4 | -69.3 | 43.3 | 0.9178 | No pitting |
| | 0.6 | -125.8 | 49.2 | 0.7056 | No pitting |
| | 0.8 | -131.5 | 81.9 | 0.3050 | No pitting |
| | 1.0 | -92.1 | 164.6 | 0.1448 | No pitting |
| | 1.5 | -232.0 | 11.6 | 3.5385 | No pitting |
| | 2.0 | -238.4 | 7.7 | 7.6925 | No pitting |
| | 2.5 | -334.2 | 2.2 | 39.9479 | Pitting |
| | 3.0 | -338.8 | 3.2 | 15.8094 | Pitting |

-145.2 ~ -395.5 mV 및 -238.4 ~ -334.2 mV가 됨을 확인하였다.

또한, Table 3의 결과로부터, OPC의 경우는 1 mA/m² 이전의 부식전류범위에서는 전위값이 -20 ~ -170 mV의

범위로 나타나고 이후에는 급격한 전위값의 분포거동을 보이고 있음을 확인하였다. 한편 60%GGBS의 경우에는 내재염분농도 증가에 따라 OPC에 비해 더욱 큰 부식전류 절대편차를 가지고 있으며 특히 -300 mV 이상의 범위에서 모니터링이 관측되었다. 그리고 30%PFA의 경우는 부식전류의 최대 발생범위는 5 mA/m^2 로 타 결합재에 비해 가장 저조한 것으로 나타나고 있으나 부식전위의 경우에는 $-70\sim 540\text{ mV}$ 범위의 비교적 넓은 구간이 형성되고 있음을 알 수 있었다. 마지막으로 10%SF의 경우에는 부식전류의 분포 거동범위는 30%PFA와 유사하였으나 전류분포거동은 -40 mV 미만으로 부식저항성이 상당히 우수한 것으로 판단되었다.

한편, Fig. 8에는 내재염분에 따른 혼합 모르타르의 부식전류 측정 후 유관확인 결과 사진의 일부를 제시하였다.

4.4 각종 혼합모르타르의 임계염화물농도

Fig. 9에는 각 배합의 실험인자에 따른 부식전위특성을 염분농도의 증가에 따라 그래프로 도시하였다. 앞서 Table 3에서, 각종 혼합 모르타르 시편의 내재염분농도 증가에 따른 부식임계전위의 범위는 최소 -145.2 mV 에서 최대 -395.5 mV 가 될 수 있음을 본 실험을 통해 확인



Fig. 8 Visual inspection after corrosion monitoring

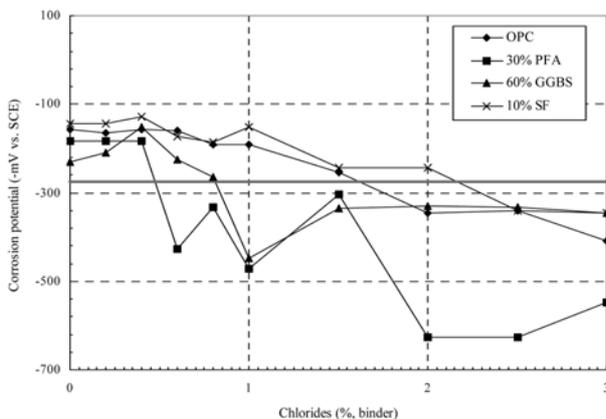


Fig. 9 Corrosion potential with chlorides in cast of mortar

하였으며, Fig. 8의 그래프에서는 포화카로멜전극 (SCE)에서 부식 임계전위로 일반화된 $-275\text{ mV}^{49)}$ 를 기준으로 하거나 $1\sim 2\text{ mA/m}^2$ 의⁵⁰⁾ 전류값으로 설정하는데 고정값을 도출하고자 전위를 이용한 각 혼합모르타르의 CTL을 산정하였다. CTL의 산정 결과, OPC, 30%PFA, 60%GGBS 및 10%SF의 CTL은 1.6%, 0.45%, 0.8% 및 2.15%로 나타나 육안확인검사와 매우 일치하는 것으로 나타나고 있음을 확인하였다. 이러한 결과는 결합재의 입자 충전성이 SF > GGBS > PFA > OPC의 순서로 우수하고¹⁾ 및 각 혼합 시멘트 모르타르내의 내재염분 혼입에 따른 초기 pH 저하특성이 OPC > PFA > GGBS > SF의 순서로 나타나는 CTL에 직·간접적으로 영향을 끼치고 있음으로 추론할 수 있겠다.⁷⁾ 이와 동시에 각 혼합 모르타르간의 CTL이 다르게 나타나고 있어서 기존의 정형화된 CTL 기준과는 극명한 대조를 나타내고 있음도 확인하였다.

5. 결 론

본 연구를 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1) 기존의 CTL에 대한 문헌분석을 통해 혼합콘크리트의 경우에 있어서, 시멘트 중량당 0.2~2.9%의 총염화물 농도가 제시되고 있음을 확인하였다.
- 2) 혼합 모르타르 시편의 부식임계전위는 일반적으로 내재염분 농도의 증가에 따라 부식임계전위특성 역시 높은 저항성을 나타나고 있음을 확인하였다.
- 3) 물/결합재비 0.4인 OPC, 60%GGBS, 30%PFA 및 10%SF의 혼입치환율을 적용한 이성분계 혼합시멘트 모르타르의 부식임계전류 범위는 각각, $-243.6\sim -316.8\text{ mV}$, $-200.4\sim -358.4\text{ mV}$, $-145.2\sim -395.5\text{ mV}$ 및 $-238.4\sim -334.2\text{ mV}$ 가 됨을 실험을 통해 확인하였다.
- 4) 실험을 통해 물/결합재비 0.4인 OPC, 60%GGBS, 30%PFA 및 10%SF의 혼입 치환율을 적용한 이성분계 혼합시멘트 모르타르의 임계염화물농도 값은 각각, 시멘트 중량당 1.6%, 0.45%, 0.8% 및 2.15%의 총염화물 농도로 나타나고 있음을 알았다. 따라서 현재 시방서의 1.2 kg/m^3 혹은 시멘트 중량당 0.4%의 CTL에 대한 개정이 필요하다.

감사의 글

이 논문은 “건설교통 R&D정책·인프라사업 성능중심의 건설기준 표준화 연구단 및 콘크리트 코리아 연구단 (Concrete Core)”의 재정적 지원을 받아 연구되었으며, 실험과 관련하여 도움을 주신 한국건자재시험연구원에도 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Song, H. W., Lee C. H., and Ann, K. Y., “Factors Influ-

- encing Chloride Transport in Concrete Structures Exposed to Marine Environment,” *Cem Concr Comp*, Vol. 30, I. 2, 2008, pp. 113~121.
2. Song, H. W. and Ann, K. Y., “Chloride Threshold Level for Corrosion of Steel in Concrete,” *Corros Sci.*, Vol. 49, 2007, pp. 4113~4133.
 3. Glass, G. K. and Buenfeld, N. R., “The Presentation of the Chloride Threshold Level for Corrosion of Steel in Concrete,” *Corros Sci.*, Vol. 39 1997, pp. 1001~1013.
 4. Saraswathy. V. and Song, H. W., “Performance of Galvanized and Stainless Steel Rebars in Concrete under Macrocell Corrosion Conditions,” *Mat Corros*, Vol. 56, No. 10, 2005, pp. 685~691.
 5. Collepardi, M., Marcialis, A., and Turriziani, R., “The Kinetics of Penetration of Chloride Ions into the Concrete,” *II Cement*, 2nd Edition, Clarendon Press, Oxford, 1975, 21 pp.
 6. Song, H. W., Jung, M. S., and Ann, K. Y., “Resistance of Cementitious Binders against a Fall in the pH at Corrosion Initiation,” *International Corrosion Engineering Conference*, May 20-24, 2007, pp. 91~97 (In CD).
 7. Song, H. W., Lee, C. H., Jung, M. S., and Ann, K. Y., “Development of Chloride Binding Capacity in Cement Pastes and the Influence of the pH of Hydration Products,” *Can Civ. Engr. J*, Vol. 35, No. 12, pp. 1427~1434.
 8. Song, H. W., V. Saraswathy., S. Muralidharan., and K. Thangavel., “Tolerance Limit of Chloride for Steel in Blended Cement Mortar Using the Cyclic Polarisation Technique,” *J. Appl Electrochem*, Vol. 38, 2008, pp. 445~450.
 9. Song, H. W., Lee, C. H., and Ann, K. Y., “Prediction of Chloride Profile Considering Binding of Chlorides in Cement Matrix,” *International Corrosion Engineering Conference*, May 20-24. 2007, pp. 84~90 (In CD).
 10. Suryavanshi, A. K., Scantlebury, J. D., and Lyon, S. B., “Corrosion of Reinforcement Steel Embedded in High Water-Cement Ratio Concrete Contaminated with Chloride,” *Cem. Concr. Comp.*, Vol. 20, 1998, pp. 263~281.
 11. Swamy, R. N., “Resistance to Chlorides of Galvanized Rebars,” *In: Corrosion of Reinforcement in Concrete*, C. L. Page, K. W. J. Treadaway and P. B. Bamforth, eds., Elsevier Applied Science, London UK, 1990, pp. 586~600.
 12. Sykes, J. M. and Balkwill, P. H. “Simulating the Pitting Corrosion of Steel Reinforcement in Concrete,” *In: The Use of Synthetic Environments for Corrosion Testing*, ASTM STP 970, P. E. Francis and T. S. Lee, eds., 1988, pp. 255~263.
 13. Ann, K. Y., *Enhancing the Chloride Threshold Level for Steel Corrosion in Concrete*, Imperial College, UK, Doctoral Thesis, 2005, pp. 1~254.
 14. Buenfeld, N. R. and Broomfield, J. P., “Influence of Electrochemical Chloride Extraction on the Bond between Steel and Concrete,” *Mag. of Conc. Res.*, Vol. 52, 2000, pp. 79~91.
 15. Brown, P., “Method of Resisting Corrosion in Metal Reinforcing Elements Contained in Concrete and Related Compounds and Structures,” *Unites States Patent No. 6755925*, 2004, pp. 1~8.
 16. Hausmann, D. A., “Steel Corrosion in Concrete; How Does It Occur?,” *Materials and Protection*, Vol. 6, 1967, pp. 19~23.
 17. Gouda, V. K., “Corrosion and Corrosion Inhibition of Reinforcing Steel; 1-Immersion in Alkaline Solution,” *British Corros J*, Vol. 5, 1970, pp. 198~203.
 18. Goni, S. and Andrade, C., “Synthetic Concrete Pore Solution Chemistry and Rebar Corrosion in the Presence of Chloride,” *Cem. Conc. Res.*, Vol. 20, 1990, pp. 525~539.
 19. Yonesawa, T., Ashworth, V., and Procter, R. P. M., “Pore Solution Composition and Chloride Effects on the Corrosion of Steel in Concrete,” *Corros*, Vol. 44, 1988, pp. 489~499.
 20. Izquierdo, d., Alonso, C., Andrade, C. and Castellote, M., “Potentiostatic Determination of Chloride Threshold Values for Rebar Depassivation: Experimental and Statistical Study,” *Electrochimica Acta*, Vol. 49, 2004, pp. 2731~2739.
 21. Morris, W., Vico, A., and Vazquez, M., “Chloride Induced Corrosion of Reinforcing Steel Evaluated by Concrete Resistivity Measurements,” *Electrochimica Acta*, Vol. 49, 2004, pp. 4447~4453.
 22. Oh, B. H., Jang, S. Y., and Shin, Y. S., “Experimental Investigation of the Threshold Chloride Concentration for Corrosion Initiation in Reinforced Concrete Structures,” *Mag. Concr. Res.*, Vol. 55, 2003, pp. 117~124.
 23. Alonso, C., Castellote, M., and Andrade, C., “Chloride Threshold Dependence of Pitting Potential of Reinforcements,” *Electrochimica Acta*, Vol. 47, 2002, pp. 3469~3481.
 24. Alonso, C., Andrade, C., Castellote, M., and Castro, P., “Chloride Threshold Values to Depassivate Reinforcing Bars in a Standardized OPC Mortar,” *Cem. Concr. Res.*, Vol. 30, 2000, pp. 1047~1055.
 25. Schiessel, P. and Breit, W., “Local Repair Measures at Concrete Structures Damaged by Reinforcement Corrosion,” *In: Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction*, C. L. Page, P. B. Bamforth and J. W. Figg, eds., Cambridge UK, 1996, pp. 525~534.
 26. Kayyali, O. A. and Haque, M. N., “The Cl-/OH- Ratio in Chloride-Contaminated Concrete - a Most Important Criterion,” *Mag. of Concr. Res.*, Vol. 47, 1995, pp. 235~242.
 27. 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.*, Vol. 25, 1995, pp. 1543~1555.
 28. Rasheeduzafar, S., Hussain, S. E., and Al-Saadoun, S. S., “Effect of Cement Composition on Chloride Binding and Corrosion of Reinforcing Steel in Concrete,” *Cem. Concr. Res.*, Vol. 21, 1991, pp. 777~794.
 29. Schiessel, P. and Raupach, M., “Influence of Concrete Composition and Microclimate on the Critical Chloride Content in Concrete,” *In: Corrosion of Reinforcement in Concrete*, C.L. Page, K.W.J. Treadaway and P.B. Bamforth, eds., Elsevier Applied Science, London UK, 1990, pp. 49~58.
 30. Hope, B. B. and Ip, A. K. C., “Chloride Corrosion Threshold in Concrete,” *ACI Material Journal*, Vol. 86, 1987, pp. 602~608.
 31. Andrade, C. and Page, C. L. “Pore Solution Chemistry and Corrosion in Hydrated Cements Systems Containing Chloride Salts: A Study of Cation Specific Effect,” *Cem. Concr. Res.*, Vol. 21, 1986, pp. 49~53.
 32. Treadaway, K. W. J., Brown, B. L., and Cox, R. N., “Durability of Corrosion Resisting Steels in Concrete,” *Proceeding of Institution of Civil Engineers*, Vol. 86, 1989, pp. 305~331.

33. Locke, C. E. and Siman, A., "Electrochemistry of Reinforcing Steel in Salt-Contaminated Concrete," *In: Corrosion of Reinforcing Steel in Concrete*, D.E. Tonini and J. M. Gaidis, eds., ASTM STP 713, 1978, pp. 3~16.
34. Gouda, V. K. and Halaka, W. Y., "Corrosion and Corrosion Inhibition of Reinforced Steel," *British Corros J*, Vol. 5, 1970, pp. 1119~1131.
35. Trejo, D. and Pillai, R. G., "Accelerated Chloride Threshold Testing: Part I-ASTM A615 and A706 Reinforcement," *ACI Mat. J.*, Vol. 100, 2003, pp. 519~527.
36. Trejo, D. and Pillai, R. G., "Accelerated Chloride Threshold Testing: Part I-Corrosion-Resistant Reinforcement," *ACI Mat. J.*, Vol. 101, 2004, pp. 57~64.
37. Alonso, C., Castellote, M., and Andrade, C., "Chloride Threshold Dependence of Pitting Potential of Reinforcements," *Electrochemical Acta*, Vol. 47, 2002, pp. 3469~3481.
38. Bamforth, P. B., "The Derivation of Input Data for Modelling Chloride Ingress from Eight-Years UK Coastal Exposure Trials," *Mag. of Conc. Res.*, Vol. 51, 1999, pp. 87~96.
39. Thomas, M., "Chloride thresholds in marine concrete," *Cem Concr Res*, Vol. 26, 1996, pp. 513~519.
40. Pettersson, K., "Chloride Threshold Value and Corrosion Rate in Reinforcement Concrete," *In: Concrete 2000*, R.K. Dhir and M.R. Jones, eds., E&FN Spon, London UK, Vol. 1, 1993, pp. 461~471.
41. Tuutti, K., "Effect of Cement Type and Different Additions on Service Life," *In: Concrete 2000*, R.K. Dhir and M.R. Jones, eds., E&FN Spon, London UK, Vol. 2, 1993, pp. 1285~1296.
42. Lambert, P., Page, C. L. and Vassie, P. R. W., "Investigations of Reinforcement Corrosion. 2. Electrochemical Monitoring of Steel in Chloride-contaminated Concrete," *Mat. Struc.*, Vol. 24, 1991, pp. 351~358.
43. Thomas, M. D. A., Matthews, J. D., and Haynes, C. A., "Chloride Diffusion and Corrosion in Marine Exposed Concrete Containing Pulverized Fuel Ash," *In: Corrosion of Reinforcement in Concrete*, C.L. Page, K.W.J. Treadaway and P.B. Bamforth, eds., Elsevier Applied Science, London UK, 1990, pp. 198~212.
44. 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*, N.S. Berke, V. Chaker and D. Whiting, eds., ASTM STP 1075, 1988, pp. 3~16.
45. Vassie, P., "Reinforcement Corrosion and the Durability of Concrete Bridges," *Proceeding of Institution of Civil Engineers*, Vol. 76, 1984, pp. 713~723.
46. Song, H. W., Ann, K. Y., Lee, C. H., and Lee, K. C., "Corrosion of Steel in Mortars Containing OPC, PFA, GGBS and SF with Chlorides in Cast," *The 4th Civil Engineering Conference in the Asian Region*, Taipei, Taiwan, June 25-28, 2007, pp. 46~53 (In CD).
47. Broomfield, J. P., Langfor, P. E., and Meanoy, R., "Cathodic Protection For Reinforced Concrete: its Application to Buildings And Marine Structures," *Corrosion of Metals in Concrete*, P. Virmani, eds., NACE Houston USA, 1987, pp. 222~235.
48. Castel, A., Vidal, T., Francois, R., and Arliguie, G. "Influence of Steel Concrete Interface Quality on Reinforcement Corrosion Induced by Chlorides," *Mag. Concr. Res.*, Vol. 55, 2003, pp. 151~159.
49. Andrade, C., Castelo, V. Alonso, C., and Gonzalez, J. A., "The Determination of The Corrosion Rate of Steel Embedded In Concrete By Polarization Resistance and AC Impedance Methods," *In: Corrosion Effect of Stray Currents and the Techniques for Evaluating Corrosion of Rebar Concrete*, V. Chaker eds., ASTM STP 906, 1986, pp. 46~57.
50. Arya, C. and Newman, J. B., "An Assessment of Four Methods of Determining the Free Chloride Content of Concrete," *Mat. Struc.*, Vol. 23, 1990, pp. 319~330.

요약 콘크리트 내 철근부식상에 있어 염화물이온의 중요성은 임계염화물농도 (CTL)로서 나타내어진다. CTL은 철근을 둘러싼 부동태피막의 파괴를 유지하게끔 하는데 필요한 염화물량으로 정의되며 염화물량이 CTL에 도달할 경우 철근의 부식은 시작된다. CTL의 중요성에도 불구하고 기존의 콘크리트 구조물의 내구수명 예측을 위한 염화물량은 1 m³의 단위체적당 1.2 kg 혹은 시멘트 중량당 0.4%로서 제시되고 있으며 이는 염해부식환경하의 다양한 환경 인자에 따른 한계치 설정에 대한 불확실성을 고려하지 않은 값이라 할 수 있다. 본 논문에서는 부식개시의 지표로서 결합재의 특성에 따른 부식저항성 및 부식진전에 따른 비율에 대하여 실험연구를 수행하였다. 실험시편으로는 직경 10 mm의 원형 철근을 모르타르 내 몰드에 삽입하여 OPC와 40%OPC+60%GGBS, 70%OPC+30%PFA 및 90%OPC+10%의 SF를 치환한 시편에 대하여 W/C=0.4의 조건으로서 실험을 수행하였다. 각 시편에는 다시 10단계 (0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 and 3.0% by weight of binder)의 내재염분 농도조건을 부여하여 부식전류를 측정하였다. 시편은 28일 양생을 하였으며 수분손실 및 염분손실을 방지하고자 폴리에틸렌 필름을 이용한 도포양생을 수행하였다. 선형분극저항 측정법에 의한 실험결과로서 각 결합재 치환률에 따른 부식임계치가 결정되었다. 또한 OPC, 60%GGBS, 30%PFA 및 10%SF의 혼입치환률을 적용한 시멘트 모르타르의 CTL 값은 시멘트 중량당 1.6%, 0.45%, 0.8% 및 2.15%의 총염화물 농도로 나타나고 있음을 확인하였다.

핵심용어 : 임계염화물농도, 혼합콘크리트, 염해부식, 분극저항측정법