

콘크리트의 화학적 특성을 고려한 철근 부식 임계 염소이온 농도

Chloride Threshold Value for Steel Corrosion considering Chemical Properties of Concrete

송하원* · 정민선** · 안기용*** · 이창홍****
Song, Ha-Won · Jung, Min-Sun · Ann, Ki Yong · Lee, Chang-Hong

Abstract

The present study assesses the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete by examining the properties of four different binders used for blended concrete in terms of chloride binding, buffering of cement matrix to a pH fall and the corrosion behaviour. As binders, ordinary Portland cement (OPC), 30% pulverised fuel ash (PFA), 60% ground granulated blast furnace slag (GGBS) and 10% silica fume (SF) were used in a concrete mix. Testing for chloride binding was carried out using the water extraction method, the buffering of cement matrix was assessed by measuring the resistance to an artificial acidification of nitric acid, and the corrosion rate of steel in mortar with chlorides in cast was measured at 28 days using an anodic polarisation technique. Results show that the chloride binding capacity was much affected by C₃A content and physical adsorption, and its order was 60% GGBS>30% PFA>OPC>10% SF. The buffering of cement matrix to a pH fall was varied with binder type and given values of the pH. From the result of corrosion test, it was found that the chloride threshold ranged 1.03, 0.65, 0.45 and 0.98% by weight of cement for OPC, 30% PFA, 60% GGBS and 10% SF respectively, assuming that corrosion starts at the corrosion rate of 0.1-0.2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. The mole ratio of $[\text{Cl}^-]:[\text{H}^+]$, as a new presentation of the chloride threshold, indicated the value of 0.008-0.009, irrespective of binder, which would be indicative of the inhibitive characteristic of binder.

Keywords : Chloride threshold level, Chloride binding capacity, Buffering capacity, $[\text{Cl}^-]:[\text{H}^+]$

요 지

본 연구에서는 혼합 콘크리트의 염소이온 고정화 능력, 수화물의 부식 억제 능력(Buffering capacity) 및 모르타르 내 철근 부식 측정을 통하여 콘크리트 내 철근 부식의 임계 염소이온 농도를 도출하였다. 실험 시 결합제로서 보통 포틀랜드 시멘트(OPC), 30% 플라이애시(PFA), 60% 고로슬래그 미분말(GGBS), 10% 실리카퓌름(SF)을 치환한 혼합 시멘트를 사용하였다. 염소이온 고정화는 수분추출방법을 이용하여 측정하였으며, 시멘트의 부식 억제 능력은 결합체에 따른 산에 대한 저항성 측정을 통해 평가하였다. 염소이온이 함유된 모르타르 내 철근 부식은 재령 28일에 선형 분극 방법을 이용하여 측정하였다. 실험 결과, 염소이온 고정화 능력은 결합체 내의 C₃A 함유량과 물리적 흡착에 의해 크게 영향을 받음을 알 수 있었다. 염소이온 고정화 정도는 60% GGBS > 30% PFA > OPC > 10% SF 의 순으로 나타났다. pH 감소에 따른 시멘트의 부식 억제 능력은 같은 pH 값에서 결합체의 종류에 따라 다양하게 나타났다. 부식전류가 0.1-0.2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에 이를 때 부식이 발생한다는 가정하에, 부식에 대한 임계 염소이온 농도에 대하여 OPC는 1.03, 30% PFA는 0.65, 60% GGBS는 0.45, 10% SF는 0.98%로 각각 계산되었다. 그에 비해 임계 염소이온 농도의 새로운 표현방법으로 제시한 $[\text{Cl}^-]:[\text{H}^+]$ 몰 농도비의 단위로 계산하였을 때, 임계 염소이온 농도는 결합체에 관계없이 0.008-0.009로 도출되었다.

핵심용어 : 임계 염소이온 농도, 염소이온 고정화 능력, 부식 억제 능력, $[\text{Cl}^-]:[\text{H}^+]$

1. 서 론

고성능 콘크리트 구조물에 대한 사회적 관심과 요구가 증대되면서 철근 콘크리트 구조물의 내구성분야에서도 고내구성 콘크리트의 개발뿐만 아니라 고내구성 콘크리트 구조물의 효과적인 설계 및 시공에 대한 연구가 활발히 이루어지

고 있다(송하원 등, 2007a; CEB-FIP, 2006). 콘크리트 구조물은 시공 이후에도 공용 중 내부 및 외부의 환경조건으로 인해 구조물의 손상 및 열화가 발생하며(Maaddawy and Soudki, 2007), 철근 부식과 같은 열화의 가속에 의해 심각한 내하력 저하가 발생한다. 이에 따라 보수보강 및 해체에 있어서 막대한 비용이 요구된다(Page, 1975; Glass and

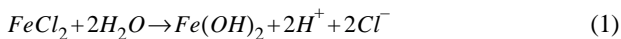
*정희원 · 연세대학교 사회환경시스템공학부 교수 (E-mail : song@yonsei.ac.kr)

**정희원 · 교신저자 · 연세대학교 사회환경시스템공학부 박사과정 (E-mail : nlovei@yonsei.ac.kr)

***연세대학교 사회환경시스템공학부 연구교수 (E-mail : k.ann@yonsei.ac.kr)

****정희원 · 연세대학교 사회환경시스템공학부 박사과정 (E-mail : lch1730@yonsei.ac.kr)

Buenfeld, 1997). 한편, 콘크리트 내 철근의 부식은 상기에서 언급된 구조물의 내구수명 혹은 내하력 저하의 큰 요인으로 널리 인식되어 있으며 실제적으로 재료열화 및 구조내하력 저하의 핵심으로써, 염소이온의 침투로 인해 야기된 철근 부식을 통해 부식생성물이 증가하여 구조물의 열화가 가속화되고 결국 콘크리트 내 철근부식으로 인하여 발생된 응력이 균열을 급진전시켜 구조물의 붕괴를 야기시키게 된다(Broomfield, 1997). 현재 콘크리트 내 철근 부식에 관한 연구는 다방면으로 이루어지고 있으나, 콘크리트 구조물의 부식 메커니즘은 단지 콘크리트 내 공극수의 알칼리 환경이 염소이온의 침투로 인해 산성화되면서 부동태 피막을 파괴하여 철근부식을 유발한다는 가설만이 제안되고 있다(Ann, 2005). 따라서 콘크리트 내 철근 부식에 대한 임계 염소이온 농도는 대략의 범위만이 제시되고 있으며 세계 각국 혹은 연구자마다 각기 다른 값을 제시하고 있어 실용적이지 못하다는 문제가 제기되고 있다(Uhlig, 1971; Arya *et al.*, 1987). 이처럼 변동 폭이 큰 임계부식 염소이온 농도의 산정을 위해서는 부식 초기의 촉매제로서 염소이온의 중요성뿐만 아니라 사실상 염소이온으로 인한 철근 주위의 수소이온 발생으로 야기된 국부적인 pH 저하 가능성에 주목할 필요가 있다. 철근 표면의 국부부식을 야기하는 염소이온은 공식(pitting)의 생성과 증식이라는 두 가지 단계를 수반하게 되며 공식의 생성 원인에 관해서는 현재까지도 합당한 증거가 이루어지지 않고 있다. 콘크리트 내의 철근에 발생된 공식으로 인한 부동태 피막의 파괴는 시멘트 성분에 의해 일부 재형성되기도 하나, 지속적인 염소이온의 공급으로 인해 발생된 수소이온이 부동태 피막의 재형성보다 빠른 속도로 부동태 피막의 파괴를 가속화시킨다는 주장을 들 수 있다(Glass *et al.*, 2000b; Song *et al.*, 2007b). 즉, 염해로 인한 부식 개시에 있어 전기 화학적 반응을 통해 식 (1)과 같이 철근 주위에 생성된 수소 이온이 공극수의 pH를 저하시키며 콘크리트의 산성화를 일으키게 된다.



여기서, 콘크리트 내 pH의 감소는 부동태 피막을 불안정하게 만들며, 콘크리트 내에 침투한 염소 이온이 철의 용해를 촉진하는 역할을 하게 된다. 또한, 콘크리트 내부로 침투한 염소이온은 물리적 흡착 및 화학적 반응에 의해 고정 염소이온 및 자유 염소이온으로 나뉘게 되고, 대부분의 고정 염소이온의 경우 공극수의 pH 감소로 인해 자유 염소이온으로 자유화되면서 화학적 반응에 따른 다량의 수산화 이온을 소진시키게 된다(Song, 2007).

본 연구에서는 기존의 염소이온 침투에 의한 철근 부동태 피막의 파괴를 야기하는 철근 부식 임계 염소이온 농도를 혼합 시멘트에 대해 시멘트 수화물과 염소이온의 화학적 작

용을 고려하여 도출하였다. 또한, 보통 포틀랜드 시멘트(OPC), 플라이 애시(PFA), 고로 슬래그 미분말(GGBS), 실리카폼(SF)의 네 가지 결합재를 적용한 혼합콘크리트를 사용하여 부식 저항성에 대한 결합재의 영향을 평가하였다. 본 연구는 혼합 콘크리트의 염소이온 고정화 특성과 시멘트의 부식 억제 능력(Buffering capacity)을 결합재의 산중화능력(Acid neutralisation capacity; ANC)의 도출과 결합재에 따른 상대적 비교를 통해 수행하였으며, 시멘트 증량비 0.0에서 3.0%의 단계별 염소이온을 포함한 모르타르 시편을 제작하여 모르타르 내 철근 부식 측정 결과를 통해 부식임계 염소이온 농도를 도출하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 OPC와 30% PFA, 60% GGBS, 10% SF를 치환한 혼합시멘트를 결합재로 사용하였으며 혼합시멘트의 구성성분은 Table 1과 같다. 혼합시멘트 제조용으로 시멘트는 S사 OPC를 사용하였다. PFA는 국내 유연탄계 화력 발전소인 B 발전소에서 발생된 것을 사용하였으며 GGBS와 SF는 K 제철에서 발생하는 것을 사용하였다. OPC, PFA, GGBS 및 SF의 비중은 각각 3.12, 2.19, 2.89 및 2.20이다.

또한, 시멘트내의 염소이온 고정화와 부식 억제 능력은 공극수의 화학적 반응에 대한 골재의 영향이 매우 작다는 가정 하에 시멘트 페이스트를 이용하여 측정하였으며 콘크리트 내 철근의 부식률은 모르타르 시편을 이용하여 측정하였다. 또한, 사용 물-결합재비는 0.4로 통일하였다.

2.1 염소이온 고정화 능력 실험

염소이온 고정화 능력 실험은 골재가 염소이온과 화학적으로 반응하지 않는다는 가정하에 물/결합재 비 0.4인 사각형 시멘트 페이스트(100×100×200 mm)를 사용하였다. 배합수는 NaCl을 이용하여 결합재 단위중량당 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0%의 염분을 삽입하였다. 또한 양생 중 재료분리를 최소화하기 위하여 24시간 6 rpm의 속도로 시편을 회전시켰다. 탈형 후, 시편을 염분손실과 수산화이온의 침출을 방지하고자 폴리에틸렌 필름으로 밀봉한 후 200일간 20±1°C에서 양생하였다.

탈형한 시편은 분말시료 내의 알칼리 이온과 염소 이온의 잔류량 유출을 방지하고자 104°C의 건조로에서 5시간 동안 건조하였다. 시편을 분쇄한 후 300 μm의 체로서 체가름을 실시하여 분말을 포집하였다. 이후 50°C의 증류수에서 5분간 교반하여 수분추출방법으로 자유 염소이온을 추출하였다. 교반 후, 용액은 30분의 대기시간을 거쳐 필터링을 이용하여 자유 염소이온만의 용액을 추출하였고, 추출용액 내 자유 염소이온은 질산은 적정법에 의한 전위차 적정기를 사용하여

Table 1. Oxide composition of binders

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Mn ₂ O ₃	TiO ₃	SO ₃
OPC	64.7	20.7	4.6	3.0	1.0	0.13	0.65	-	-	3.0
PFA	1.7	48.7	18.8	7.7	1.0	0.4	1.9	-	0.9	0.64
GGBS	41.2	34.2	11.7	1.43	8.81	0.29	0.31	0.3	0.58	-
SF	0.31	94.9	0.23	0.07	0.04	0.15	0.56	-	-	0.17

각 1회씩 측정 되었다(Arya and Xu, 1995).

2.2 부식 억제 능력실험

본 연구에서는 기존의 염소이온 침투에 의한 철근 부동태 파괴의 입장에서 본 부식임계 염소이온농도가 아닌 시멘트 수화물과 염소이온의 화학적 작용을 고려한 혼합 시멘트에 대한 철근 부식 저항성을 평가하고자 하였다. 따라서 각종 혼합 시멘트 페이스트 시편의 pH 저하에 대한 억제능력의 측정을 위해 염소이온 고정화 능력시험과 같이 1.5%의 염소이온을 포함한 시멘트 페이스트를 타설하였다. 측정시편은 200일 간 양생한 시편은 분쇄기와 그라인더를 이용하여 분쇄한 후 300 μm의 체를 이용하여 체가름을 수행하였다. 미립자상태의 분말 중 3 g의 분말 시편을 추출하여 2 mole의 질산용액과 증류수로 이루어진 28단계의 용액과 혼합하여 0-20 mol/kg 농도의 용액을 만들었다. 혼합용액은 각각 10분 동안 교반하였으며 pH의 변화가 안정화 될 때까지 3일 간격으로 혼합용액의 pH를 측정하였다. 혼합 용액의 pH는 매 측정 전 pH 4.01, 7.00, 10.01의 완충용액을 이용하여 보정 한 후 pH meter를 이용하여 측정하였다(Song *et al.*, 2007b). 본 연구에서는 산의 농도에 따른 혼합 용액의 염소 이온 농도도 측정 하였으며 측정 방법은 상기 염소이온 고정화 능력 실험에서 사용되었던 절차와 동일한 방법으로 수행 되었다.

2.3 철근부식 측정실험

철근부식 측정실험에 사용된 모르타르 시편은 원형 몰드(50.0×90.0 mm)를 이용하여 타설하였으며 시편중심에는 브릿지(Bridge)를 이용하여 지름 10.0 mm의 원형철근을 배치하여 타설하였다. 모르타르 시편 배합에 있어서 중량비는 시멘트 : 물 : 잔골재=1.00 : 0.40 : 2.45의 비율로 배합하였으며 내부 혼입 염소이온의 경우에는 각 배합당 0.0-3.0% 농도의 7단계 염소이온을 배합수에 섞어 타설하였다. 특히 철근 노출부 및 철근하부와 몰드의 접촉구간에서의 부식을 미연에 방지하고자 철근상부의 경우엔 20 mm, 하부의 경우 10 mm 철근 양끝을 시멘트 페이스트로 피복한 후 고무를 이용하여 한 번 더 피복하였으며 전선을 연결하기 위하여 철근의 상부는 내밀고 타설하였다. 또한 모르타르 시편 타설 바로 직전에 아세톤으로 철근 표면을 세척함으로써 육안으로 구별하기 힘든 철근의 미세녹을 제거한 후 타설을 수행하였다. 타설 후 1일간의 기건양생을 거쳐 몰드를 탈형하였고 탈형된 시편은 폴리에틸렌 필름으로 밀봉하여 20±2°C에서 28일 동안 양생하였다.

본 연구에서 철근의 부식은 선형 분극 방법(Linear Polarization Method)으로 측정하였으며 부식측정을 위한 측정기기는 Gamry사에서 제작한 버전 5.30의 전기 화학적 부식 측정기를 이용하였다. 모르타르 시편의 부식 측정 시, 모르타르내의 전기적 비저항등을 고려한 전기 저항성의 안정화를 위해 시편은 부식을 측정하기 전 24시간 동안 0.5M의 염화나트륨 용액에 침지시켰으며 시편의 상부는 공기 중에 노출하여 산소를 공급하였다. 부식 측정을 위한 실험 장치는 Fig. 1과 같이 도시하였다. 부식 전위의 상하한 변동폭은 +25 mV에서 -25 mV 사이로 고정하였으며 주사율은 0.1 mV/sec로 하였다. 상기와 같은 방법을 통해 분극 저항을 측정하였으며 식 (2)를 이용하여 철근의 부식전류를 계산하였다.

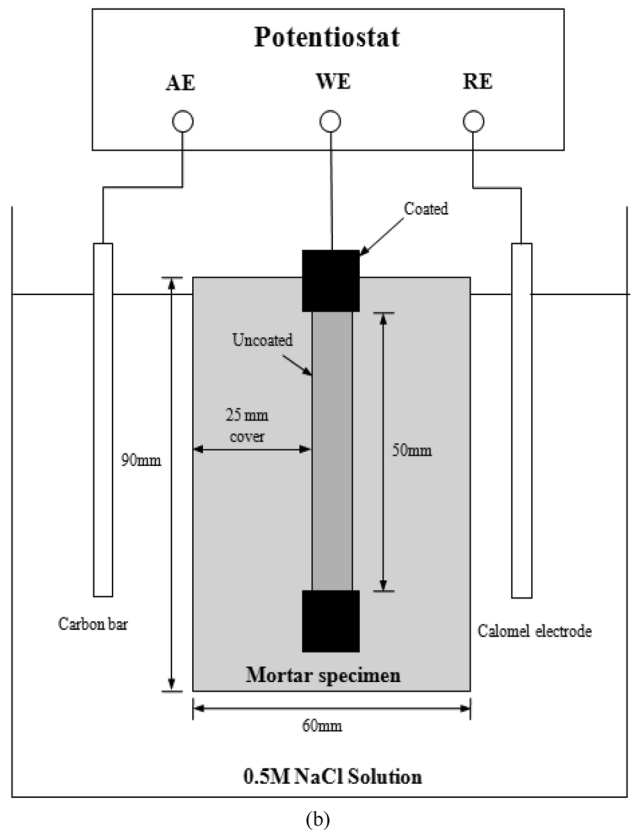
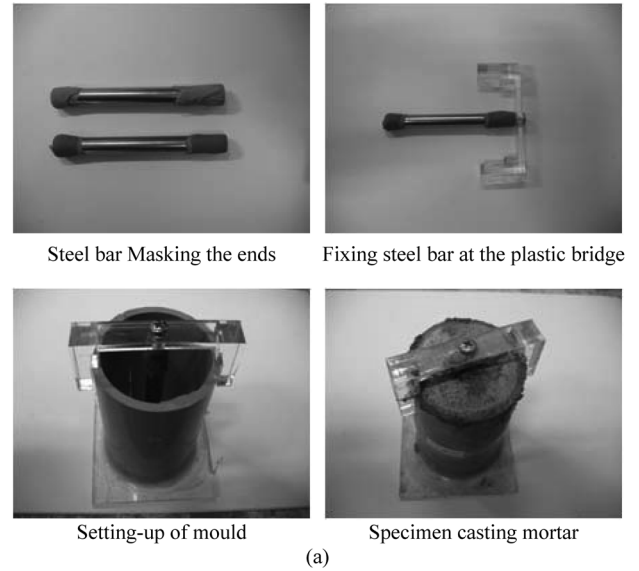


Fig. 1 Schematic of testing for corrosion of steel rebar in mortars; (a) Procedure of casting steel embedded mortar specimens (b) Measurement the corrosion rate

$$I = \frac{B}{R_p} \quad (2)$$

여기서,

I = 부식전류 (mA/m²)

R_p = 분극 저항 (Ωm²)

B = 부식 전위 (mV): 부식 시 26 mV
부식 없을 시 52 mV

3. 실험결과

3.1 염소 이온 고정화

자유 염소이온 추출 용액로부터 ppm단위로 측정된 염소이

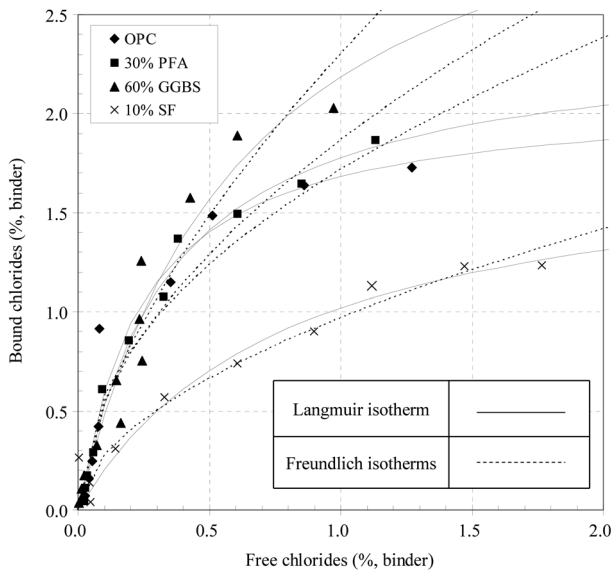


Fig. 2 Chloride binding isotherms of OPC, 30% PFA, 60% GGBS and 10% SF pastes at 200 days

온의 농도는 결합재 중량당 %로 다시 전환하였다. 계산과정에 있어서 분말시료의 무게를 측정하고 자유 염소이온 농도를 측정 후 용적단위로 환산하여 이를 다시 결합재 양에 대한 용적비율로 계산하였으며 이 과정에서 자유 염소이온 용액은 50 mL를 추출하였다. 따라서, 전 염소 이온량에서 측정된 자유 염소 이온량을 감하여 고정 염소이온량을 구하였다.

Fig. 2는 재령 200일에 있어서 OPC, 30% PFA, 60% GGBS 그리고 10% SF 시멘트 페이스트 시편의 자유 염소이온농도에 대한 고정 염소이온농도의 관계를 실험결과를 나타내며 두 염소이온의 관계를 Langmuir isotherm과 Freundlich isotherm으로 도시하였다(Song *et al.*, 2006a). 염소이온 고정화 특성의 관계를 함수적으로 표현하고자 Langmuir 및 Freundlich isotherm으로 나타내었으며 관련된 식은 아래의 식 (3~4)와 같다. Table 2에는 각 isotherm으로 도출된 실험 상수들을 제시하였다.

$$\text{Langmuir isotherm: } C_b = \frac{\alpha C_f}{1 + \beta C_f} \quad (3)$$

$$\text{Freundlich isotherms: } C_b = k(C_f)^{1/n} \quad (4)$$

여기서 C_b 는 고정 염소이온량이고, C_f 는 자유 염소이온량이다. 본 실험을 통해 구해진 상수 k , n , α and β 는 Table 2에 나타내었다. 이 식들은 사전에 염소이온 고정화 특성을 설명하기 위한 적용 함수식으로 사용되었다. 도출된 실험상수 및 분산값을 통해 Langmuir isotherm이 Freundlich isotherm보다 더욱 실험값을 잘 묘사하고 있음을 확인하였다(Fig. 2).

Table 2. Binding isotherms of OPC, 30% PFA, 60% GGBS and 10% SF at 200 days

Binder	Freundlich isotherm			Langmuir isotherm		
	k	n	R^2	a	b	R^2
OPC	1.7176	2.1219	0.9031	8.5575	4.0878	0.9440
30% PFA	1.8677	1.8728	0.9602	6.8786	2.8681	0.9888
60% GGBS	2.3043	1.5782	0.9374	5.6029	1.5633	0.9571
10% SF	0.9710	1.8360	0.9582	2.3010	1.2566	0.9608

결합재의 종류에 상관없이 저농도의 전염소이온을 포함한 시편에서는 염소이온 고정화의 제한성으로 인해 상대적으로 염소이온 고정화가 크게 발생되었으나 결합재에 고농도의 염소이온들이 포함된 경우는 결합재의 C_3A 양의 제한으로 인하여 상대적으로 전염소이온량의 낮은 수준으로 고정화가 이루어지고 있음이 확인되었다. 여기서, 10%SF를 제외한 다른 결합재는 자유 염소이온량에 비해 고정 염소이온량이 크게 나타났으며 특히 OPC에 비해 분말도가 높은 60% GGBS는 흡착으로 인한 염소이온 고정화가 크게 나타났다. 10%SF는 전염소이온량이 증가할수록 고정 염소이온량이 증가하나 다량의 SiO_2 함유로 인하여 C_3A 생성이 감소되어 염소이온 고정화 능력이 상대적으로 감소하는 것을 확인하였다. 계산된 실험결과를 통해 재령 200일에서의 염소이온의 고정화 능력은 60% GGBS>30%PFA>OPC>10%SF로 나타났다.

3.2 pH 저하 완화 능력

시멘트 내 결합재의 부식저항에 대한 pH 저하 완화 능력 실험에서는 Fig. 3과 같이 시간에 따른 pH의 안정성 확인을 위해서 시간에 따른 산 농도 10 mol/kg의 결합재 당 pH 변화를 도시하였다. 각 실험시편의 pH 변화는 시간이 지날수록 점차 증가하였으나 측정 8일 이후에는 값이 일정 값으로 수렴하는 것을 확인하였다. 초기의 pH 증가는 K^+ , Na^+ 의 알칼리 금속과 같은 알칼리 구성 성분의 침출에 의한 것으로 설명된다. 본 연구에서는 12일간의 측정 관찰을 통해 pH의 최종 안정화를 확인한 후에 pH 수렴값을 산출하였으

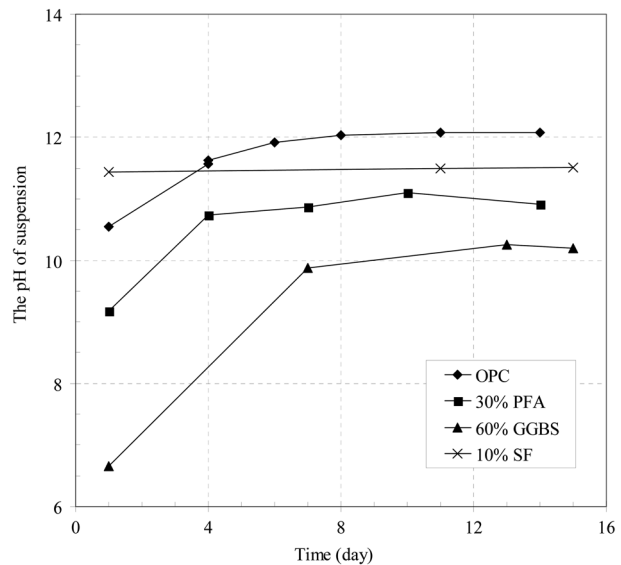


Fig. 3 The stabilisation of the pH of suspension with time (Acid concentration = 10 mol/kg)

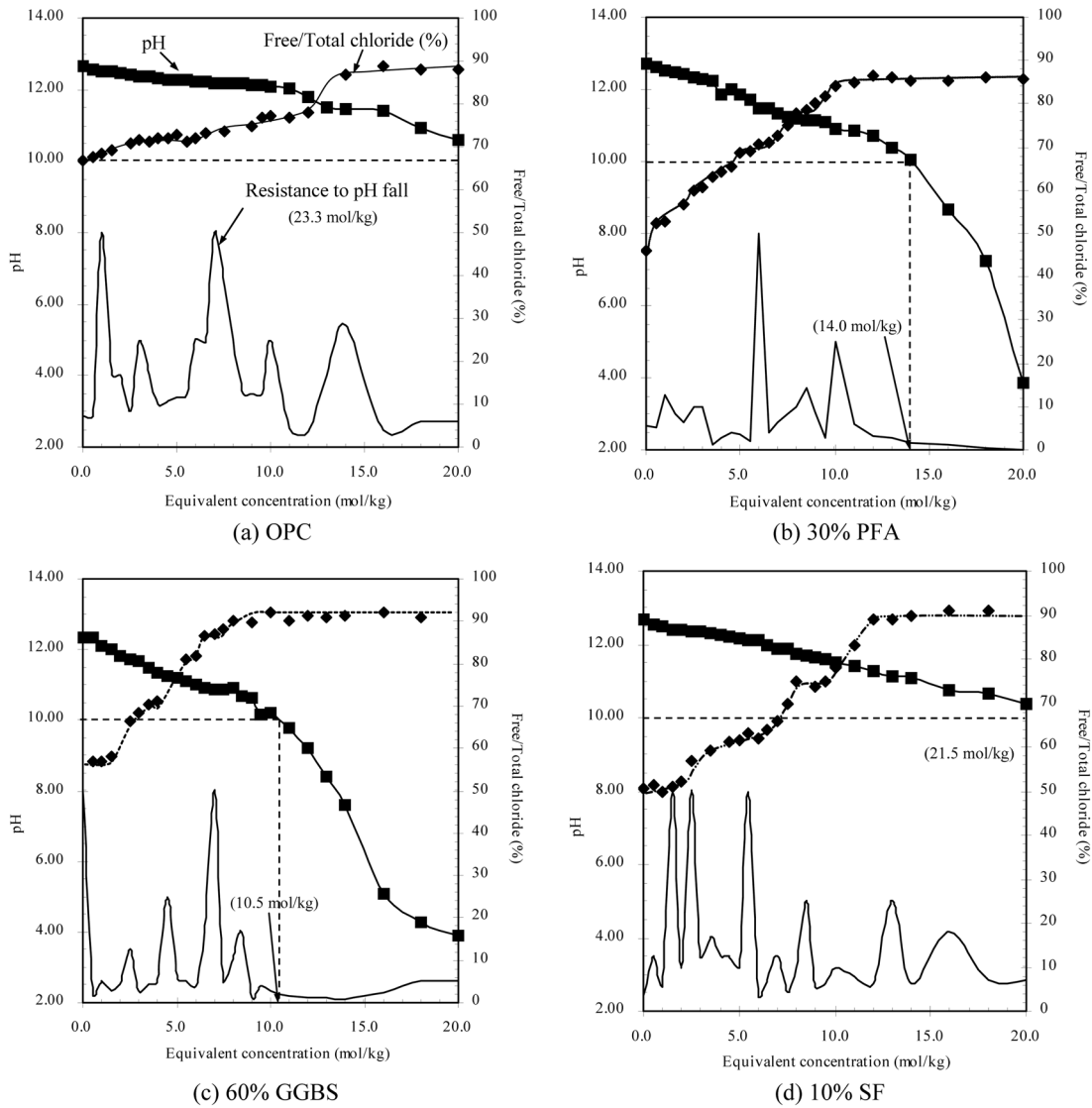


Fig. 4 A pH fall with acid (■) vs. Release of bound chloride(◆) vs. differential ANC curve for OPC, 30% PFA, 60% GGBS, 10% SF

며 이를 시멘트 페이스트의 화학적 작용 평가와 시멘트 부식 억제 능력을 평가하였다.

각 결합재의 질산 농도 증가에 따른 pH 관계는 Fig. 4에서 확인이 가능하다. 실험결과로부터 질산 농도의 증가는 결합재의 종류와 상관없이 pH를 감소시키고 있음을 알 수 있었으며, OPC 및 10% SF의 산이 추가되지 않은 초기 pH 값은 약 12.65로 나타났으며, 30% PFA, 60% GGBS의 pH는 12.50로 동일하게 나타났다. 이는 포졸란 재료의 시멘트 화학적 특성과 알칼리금속 및 수산화칼슘의 낮은 생성물의 관계 때문이라고 판단이 가능하다. OPC의 pH 12.50 및 11.50에서는 질산 첨가량의 증가에도 불구하고 pH 감소가 매우 작게 나타났다. 이러한 결과는 pH 감소에 대해 시멘트나 공극수의 pH가 높은 저항성을 가지고 있음을 의미한다. 질산이 20 mol/kg이 추가된 각 결합재의 최종 pH는 결합재 종류에 따라 다양하게 나타났으며, OPC 및 10% SF는 약 pH 10.00까지 감소하였고 30% PFA 및 60% GGBS는 pH 4.00 이하로 감소되었다.

pH 감소에 대한 시멘트의 저항성은 pH 변화량에 대한 추가된 산의 농도 변화량의 비로 나타내었으며 산중화 능력(Acid Neutralisation capacity)이라고 정의하였다. 각 결합재

의 산중화 능력은 최대값인 50 mol/kg을 기준으로 하여 상대값으로 표현한 후 Fig. 4에 나타내었다. pH 저하에 대한 시멘트 수화물의 저항성인 산중화능력은 특정 pH에서 강하게 발생되었으며 저항성의 크기나 발생 pH 값은 결합재에 따라 다르게 나타났다. 그러나 pH 12.5에서는 결합재에 관계없이 일반적으로 저항성이 크게 나타나는 것으로 확인되었다. 따라서 이러한 결과는 생성수화물의 한 종류인 수산화칼슘이 pH 12.5-12.6 정도의 알칼리도로 크게 나타나기 때문에 pH 12.5에서 시멘트의 pH 저하를 억제하며(Birmin-Yauri and Glasser, 1998), 부식 개시 시 철근 주위에서 발생하는 것으로 판단된다. 상기와 같은 결과를 통해 pH 저하에 대한 시멘트의 저항성이 강할수록 콘크리트 내 철근 부식의 위험성이 낮음을 알 수 있다. 또한, 30% PFA, 60% GGBS가 pH 11.50 이하에서 두드러지게 강한 저항성이 발생하는 반면에, OPC는 pH 11.00에서 pH 저하 저항성이 발생하였음을 확인할 수 있다. 이는 pH 저하를 억제하는 수화물이 결합재에 따라 상이함을 명확하게 증명하는 사례라 할 수 있다. Fig. 4는 전 염소이온에 대한 자유 염소이온의 비와 질산 농도의 관계를 통해 산 증가에 따른 고정 염소이온의 자유화를 나타낸다. 즉, 질산 농도의 증가가 고정 염소

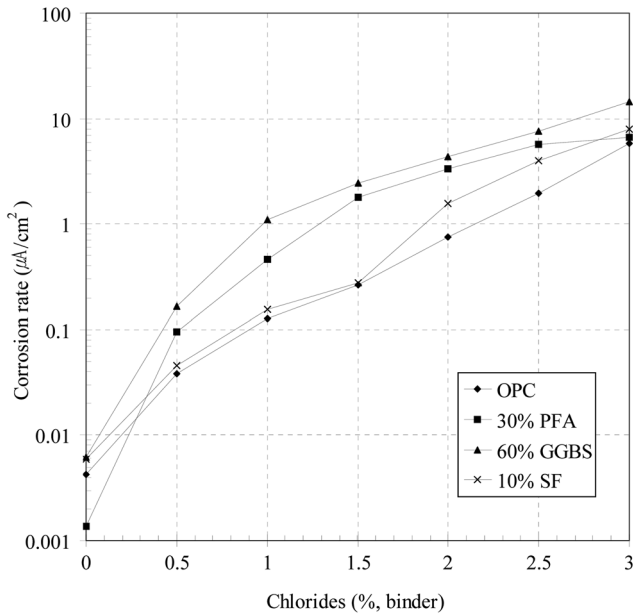


Fig. 5 Corrosion rate according to different chloride content

이온을 자유화시켜 자유 염소이온의 양이 점차적으로 증가함을 확인할 수 있다. 하지만, 산 농도가 15 mol/kg보다 증가되었을 때에는 85%-95% 정도의 자유 염소이온이 발생되었으며 이후에는 자유 염소이온의 증가가 더 이상 관찰되지 않았다. 따라서 적정에 의한 염소이온량 측정은 과소평가 되었다고 할 수 있기 때문에 이는 콘크리트 내 전 염소이온량의 평가에 중요한 의미를 갖는 것으로 판단된다.

3.3 부식 거동

Fig. 5는 각종 혼합 모르타르 시편의 선형분극법에 의한 부식전위 측정결과를 도시하였다. 실험결과로부터, GGBS가 다른 결합재보다 크게 철근 부식전류에 일 영향을 미침을 알 수 있다. 부식전류의 경우, GGBS는 다른 결합재에 비해, 모든 내부 혼입 염분농도 범위에서 상향의 부식 전류값으로 나타났으며 이는 GGBS가 모르타르 시편 내에서 공극 구조를 더욱 치밀하게 함으로써, 같은 양의 염분이 있다 하더라도, 산소 및 수분의 철근에 대한 접근성을 제한함으로써 양극반응 활성도가 감소된 결과라 하겠다. 또한, GGBS는 다른 혼화재에 비해 다량의 산화 알루미늄 (Al_2O_3)가 함유되어 있기 때문에 수화 시 많은 양의 C_3A 를 생산한다. 이는 염소이온을 고정화 시키는 주요 수화물로서 GGBS가 OPC 콘크리트에 비해 월등한 고정화 능력을 보여준다. 이로 인해 GGBS를 사용한 모르타르에서는 같은 염분량이 혼입되었다 할 지라도, 실제로 철근부식을 일으키는 염소이온량 즉, 자유 염소이온 농도의 감소를 기대할 수 있다(Song and Saraswathy, 2006). 이는 양극반응의 활성도가 감소하는 것을 의미하는 것으로 결과적으로는 부식전류의 감소에 영향을 미친다고 할 수 있겠다.

본 실험결과에서 부식 개시 이전의 부식률은 염소이온이 증가될수록 증가하였으며 부식률의 증가는 결합재의 영향을 받고 있음을 확인하였다. 특히, 철근 주위에 부동태 피막이 존재하는 단계에서 OPC, 10% SF의 부식률은 30% PFA, 60% GGBS 보다 값이 작은 것으로 나타났으며 이외는 대조적으로 부식 개시 이후에는 30% PFA, 60% GGBS의 부

식률 증가에 비해 OPC, 10% SF의 부식률이 더 급격히 증가하고 있음을 확인하였다. 이러한 결과는 포졸란 재료가 임계 염소이온 농도의 증가에 따른 부식에는 영향을 주지 않으나 부식 증식을 늦춘다는 것을 암시하는 것으로 판단할 수 있다(Saraswathy and Song, 2007). 한편, 철근부식 개시 시의 염소이온 농도 즉 부식임계 염소이온 농도를 결합재에 따라 정의하기 위해서는 부식개시 때의 부식전류밀도에 대한 정보가 필요하다. 본 연구에서 실시된 문헌고찰에 의해 부식 개시 시 부식전류가 0.1-0.2 $\mu A/cm^2$ 를 초과한다는 것은 잘 알려져 있다(Gonzalez *et al.*, 1998; 문한영 등, 2000). 이 가설은 부식에 대한 임계 염소이온 농도를 계산하는데 중요한 기초가 된다. 본 연구에서는 부식 개시 전 후의 염소이온 범위를 계산하기 위하여 고정 선형식을 사용하였으며 사용된 고정 선형식은 부식 개시 전, 후의 측정된 값을 이용하여 정하였고 임계 염소이온 농도와 염소이온의 범위, 고정 선형식은 Table 3에 나타내었다. 계산된 실험결과로부터 임계 염소이온 농도의 순서는 OPC>10% SF>30% PFA>60% GGBS로 확인되었다.

4. 고 찰

4.1 부식을 고려한 염소이온의 화학적 특성

염소이온의 고정화 특성은 콘크리트내의 전 염소이온 중 일부가 고정되어 부식진행과정에 영향을 미치지 않으며 그 외 염소이온의 영향을 고려할 수 있다는 가설 하에 콘크리트 구조물의 부식 위험성 평가에 중요한 요인으로 인식되고 있으며(송하원 등, 2006) 또한, 고정화되는 염소이온이 증가할수록 부식에 영향을 주는 이온의 양이 감소되어 부식 위험성이 낮아진다는 연구사례도 존재하고 있다(Rasheeduzafar *et al.*, 1991). 그러나 국부 부식 위험성에 관한 연구는 임계 염소이온 농도와 염소이온 고정화 특성의 상관관계에 대해 몇몇 의구심을 갖게 한다. 예를 들어, Hansson and Sorenson(1988)은 C_3A 성분이 소량 함유된 내황산염 시멘트(SRPC)로 만든 콘크리트의 임계 염소이온 농도를 제시하였는데, 해당 연구를 통해 매크로셀 부식전위의 측정과 임계 염소이온 농도가 일반 시멘트에 비해 항상 낮지는 않다는 결과를 발표하였다. 또한, Breit and Schiessel(1997)등은 OPC보다 염소이온 고정화 특성이 낮은 SRPC와 OPC의 임계 염소이온 농도가 시멘트 중량비 0.2-0.4%의 값을 갖는다는 결과를 보고하기도 하였다. 상기와 같은 연구 결과를 통해 염소이온 고정화 특성이 부식개시과정에서 임계 염소이온 농도에 대해 영향이 국소하다고 할 수 있으며 철근표면 주위의 pH감소로 인하여 시멘트의 특성에 따라 일부 고정 염소이온이 부식 과정에 직접적으로 영향을 주는 것으로 판단이 가능하다.

본 연구에서는 염소이온 고정화 특성과 함께 임계 염소이온 농도에 영향을 주는 다른 인자로서 산 증가에 따른 pH 감소에 대한 시멘트의 부식 억제 능력을 측정하였다. Fig. 6은 임계 염소이온 농도에 대한 염소이온 고정화 특성과 부식 억제 능력의 영향을 도시하였다. 염소이온 고정화 특성은 결합재의 임계 염소이온 농도와 특정한 관계를 나타내지 않았으나 시멘트의 부식 억제 능력의 경우, 결합재의 종류와

Table 3. Determination of chloride threshold level derived from a fit equation between the chloride content in cast and corrosion rate

Binder	Chlorides (% binder)	Corrosion rate ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Threshold value (% binder)	Fit equation
OPC	0	0.004	0.771-1.212	$Y = 0.227X - 0.075$
	0.5	0.039		
	1	0.128		
	1.5	0.266		
	2	0.757		
	2.5	1.968		
	3	5.836		
30% PFA	0	0.001	0.506-0.642	$Y = 0.735X - 0.272$
	0.5	0.096		
	1	0.464		
	1.5	1.784		
	2	3.367		
	2.5	5.711		
	3	6.635		
60% GGBS	0	0.006	0.292-0.518	$Y = 1.086X + 0.006$
	0.5	0.167		
	1	1.092		
	1.5	2.466		
	2	4.333		
	2.5	7.662		
	3	14.455		
10% SF	0	0.006	0.732-1.165	$Y = 0.231X - 0.069$
	0.5	0.046		
	1	0.156		
	1.5	0.278		
	2	1.569		
	2.5	3.995		
	3	7.981		

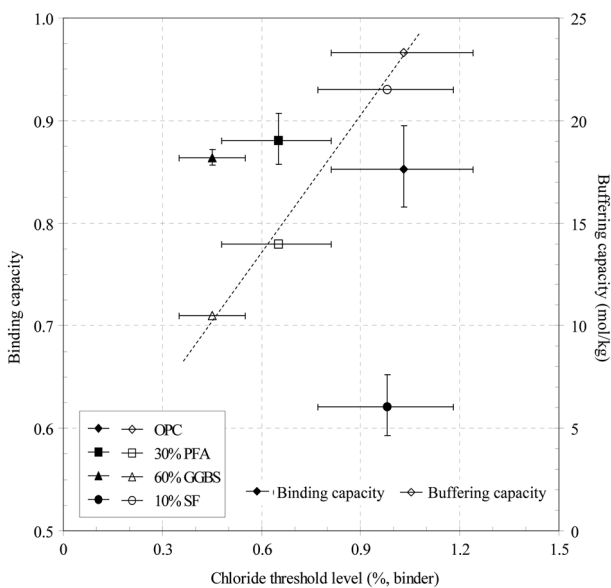


Fig. 6 Affect of chloride binding and buffering to corrosion risk

상관없이 임계 염소이온 농도와 일정한 비율의 상관관계가 존재함을 발견하였다. 시멘트의 부식 억제 능력이 큰 결합재일수록 임계 염소이온 농도가 크게 나타났으며 이를 통해서 시멘트의 부식 억제 능력이 염소이온 고정화 특성에 비해 부식 위험성을 판단하는 기준으로서 더 정확하다고 할 수 있다. 본 연구를 통해 결합재의 pH 감소 저항성이 클수록 염소이온의 작용으로 인한 콘크리트 구조물 내 철근의 부식에 대한 저항성이 증가된다는 중요한 결론을 도출하였다.

4.2 임계 염소이온 농도

지난 20~30년간 콘크리트 내구성분야에서 임계 염소이온 농도는 콘크리트 구조물의 부식을 조장하는 염소 이온의 위험성 평가와 관련된 중요인자로서 많은 연구를 통해 제시되었으며 현재에도 많은 연구가 이루어지고 있는 실정이다(한국콘크리트학회, 2006). Gouda(1970)는 최초로 염소이온을 인위적으로 함유한 콘크리트를 사용하여 실험을 통해 임계 염소이온 농도로 나타내었다. 즉, 콘크리트 내 자유 염소이온과 수산화이온의 농도를 이용하여 $[\text{Cl}^-]:[\text{OH}^-]$ 몰 농도비

Table 4. Chloride threshold level

Binder	Threshold value (% binder)		Buffering capacity (mol/kg)	Threshold ratio of [Cl ⁻]:[H ⁺]	
	Range	Mean		Range	Mean
OPC	0.771-1.211	0.991	23.30	0.007-0.010	0.009
30% PFA	0.506-0.642	0.574	14.00	0.007-0.009	0.008
60% GGBS	0.292-0.518	0.405	10.50	0.006-0.010	0.008
10% SF	0.732-1.165	0.948	21.50	0.007-0.011	0.009

를 임계 염소이온 농도 표현 방법으로 제시하였다. [Cl⁻]:[OH⁻] 몰 농도비로 표현된 임계 염소이온 농도는 염소이온 뿐만 아니라 탄산화로 인한 부식 위험성도 고려하였는데, [Cl⁻]:[OH⁻] 몰 농도비는 외부에서 침투한 염소이온 중 콘크리트 내부에 고정화되거나 시멘트 수화물에 흡착된 염소이온을 고려하지 않아 이를 실제적으로 적용하기에는 부적합하다고 할 수 있다(Buenfeld and Broomfield, 2000). 또한, [Cl⁻]:[OH⁻] 몰 농도비 임계 염소이온농도는 고정 염소이온의 경우도 전염소이온과 동일하게 부식에 적용하므로 같은 부식 위험성에 대하여 과소평가될 수 있다(Hope and Ip, 1986). 즉, [Cl⁻]:[OH⁻] 몰 농도비로 표현된 임계 염소이온은 고정 염소이온에 의한 부식 위험성을 무시하는 결점을 가지고 있다.

한편, [Cl⁻]:[OH⁻] 몰 농도비로 표현되는 임계 염소이온 농도의 대안으로서 자유 염소이온의 농도로 임계 염소이온 농도를 표현하는 방법이 제안되기도 하였는데, 자유 염소이온은 콘크리트 내 철근의 부동태피막을 파괴하고 부식을 진행시키며 자유 염소이온으로 인한 공식이 발생하는 동안, 콘크리트 내 철근 주위의 pH는 감소하며, pH 감소로 인해 고정 염소이온이 자유화된다는 연구결과가 있다(Glass and Buenfeld, 2000). 한편, 상기의 연구결과는 시멘트 페이스트의 부식 억제 능력으로 인해 부동태 피막의 파괴가 일부 회복되기도 하며(송하원 등, 2007b), 임계 염소이온 농도를 자유 염소이온량으로 표현하는 방법은 시멘트 수화물의 부식 억제 능력을 고려하지 않아 임계 염소이온 농도와 부식 위험성을 표현하기에 적합하지 않다고 할 수 있다.

또한, 전 염소이온 농도를 이용한 임계 염소이온 농도 표현 방법은 현재까지 가장 보편화된 표현 방법이며 세계 각국의 기준으로도 채택되고 있는 실정이다(BS 8110, 1985; ACI 201, 1994; ACI 222, 1994; JSCE, 2002; 건설교통부, 2004). 즉, 시멘트 단위중량 당 전염소이온량으로 표현된 임계 염소이온 농도는 임계 염소이온 농도의 다른 표현 방법과 비교하여 상대적으로 측정이 용이하며 시멘트 수화물의 부식 억제 능력 및 고정 염소이온의 부식 위험성을 고려하고 있으므로 광범위하게 사용되어지고 있는데, 시멘트 단위중량 당 전염소이온량으로 표현된 임계 염소이온 농도는 전염소이온량이 다른 표현방법에 비해 부식 위험성과 시멘트의 부식 억제특성을 더 정확하게 반영하므로 공극수의 pH 보다 총 시멘트 양에 대한 전염소이온량으로 표현하는 방법이 더 정확할 것으로 판단된다(Ann and Song, 2007). 그러나 전염소이온량으로 표현된 임계 염소이온 농도의 경우, 시멘트 종류나 결합재량에 따른 pH 감소와 그에 따른 수화물의 저항성을 모두 반영할 수 없다는 한계점도 수반하고 있다.

4.3 [Cl⁻]:[H⁺] 몰농도비로 표현된 임계 염소이온 농도

시멘트 수화물은 콘크리트 내 철근 주위의 pH 저하를 완화시켜 염소이온으로 인한 부식을 억제하는 특성을 갖고 있다(Glass *et al.*, 2000a). 따라서, 본 연구에서는 결합재의 종류에 따라 부식 억제 능력이 다르며 부식 위험 정도도 차이가 남을 확인하였으며, 최근 연구에서는 콘크리트의 열화요인 평가방법에 대하여 산중화능력(ANC)실험과 산의 농도에 따른 염소이온량을 제한하고 있으나 임계 염소이온 농도를 표현하기에는 부족한 면을 내포한다 하겠다(Sergi and Glass, 2000).

Table 4에서는 [Cl⁻]:[H⁺] 몰농도비를 이용하여 임계 염소이온 농도를 도출하는 절차를 나타내었다. 여기서, 콘크리트 세공용액상의 pH를 특정 pH까지 감소시키기 위해 요구되는 산의 첨가량과 용액 내의 시멘트 페이스트의 양은 본 연구를 통해 측정하였고, 페이스트 분말의 질산 혼합용액의 pH를 pH10까지 감소시키기 위해 요구되는 산의 양은 OPC의 경우, 23.3, 30% PFA는 14.0, 60% GGBS는 10.5, SF는 21.5 mol/kg으로 계산하였다(Fig. 4). 부식 임계 염소이온 농도의 경우는 OPC가 1.03, 30%PFA는 0.65, 60%GGBS는 0.45, 10%SF는 0.98%로 결합재 단위중량 당 전염소이온량으로 측정되었다 (Fig. 5). 실험 결과를 근거로 계산된 각 결합재의 [Cl⁻]:[H⁺] 몰농도비 임계 염소이온 농도는 0.008~0.009로 결합재에 상관없이 거의 일정한 값으로 나타났다으며, [Cl⁻]:[H⁺] 몰농도비를 이용한 임계 염소이온 농도 표현방법은 콘크리트 내 철근 부식의 시멘트 수화물로 인한 부식 억제와 염소이온의 작용으로 인한 부식 열화요인을 모두 고려하므로 부식 임계 염소이온 농도를 표현하기에 가장 적합한 표현 방법으로 판단된다.

여기서, [Cl⁻]:[H⁺] 몰농도비를 이용한 임계 염소이온농도 표현방법은 두 가지의 장점을 가지고 있는데, 첫째로 ANC를 이용하여 측정된 결합재의 pH를 통해 임계 염소이온 농도를 측정할 수 있으며 이에 따른 부식개시 시기를 예측할 수 있다는 점이며, 다른 하나는 ANC를 이용하여 측정된 임계 염소이온 농도는 철근 주위의 pH 저하로 인해 자유화된 고정 염소이온을 포함 함으로서 시멘트 수화물의 부식 억제 능력을 반영할 수 있다는 점이다. 즉, 콘크리트의 임계 염소이온 농도는 시간에 따른 시멘트 수화도에 따라 부식에 대한 저항 정도가 다르기 때문에 비록 노출된 외부 환경과 콘크리트 구조물의 배합비가 동일하더라도 변동폭이 큰 임계 염소이온 농도가 측정될 것으로 판단된다. 그러나 시멘트의 ANC 측정을 통한 임계 염소이온 농도는 다른 임계 염소이온 농도 측정방법에 비해 측정이 용이하며, 부식에 대한 부식 억제 능력 및 열화 요인을 고려하므로 부식 개시 시기뿐만 아니라 염소이온의 이동률을 더 정확하게 예측이 가능하다.

4.4 부식 영향인자

기존의 여러 연구에서는 임계 염소이온 농도가 광역 값을 갖는 원인으로 부식 임계 염소이온 농도에 영향을 주는 환경 및 시멘트의 화학적 인자를 제시하였다(Thomas, 1996; Ann and Buenfeld, 2007). 즉, 콘크리트의 습도 및 온도와 같은 외부 영향인자는 임계 염소이온 농도 영향을 주지만 임계 염소이온 농도의 증가를 억제하고자 콘크리트 습도, 온도와 같은 외부 인자를 제어하기에는 많은 문제점을 수반한다. 과거의 연구로부터 콘크리트 내 온도가 20°C에서 70°C로 증가할 경우 임계 염소이온 농도가 5배 증가한다는 실험 결과를 통해 임계 염소이온 농도에 대한 콘크리트 내 온도의 높은 의존성을 알 수 있으며(Hussain *et al.*, 1995), 또한 콘크리트 온도의 증가는 콘크리트 내 고정 염소이온량을 감소시키고, 공극수의 pH를 저하시키고 있음도 알 수 있다. 특히, 이 외에 콘크리트 내 습도의 경우, 공극수의 염소이온 농도와 이동성에 영향을 주며, 산소가 충분히 공급되는 환경에서 콘크리트의 높은 수분량을 통해 임계 염소이온 농도를 감소시키고 부식에 대한 외적 영향인자로서 콘크리트 저항성을 감소시킴을 알 수 있다(Song *et al.*, 2007a). 따라서, 콘크리트 내 철근 부식의 외적 영향인자는 임계 염소이온 농도 평가에 중요하지만 현재까지 소수 연구자에 의해서만 이루어지고 있는 실정이다(Morris *et al.*, 2004).

한편, 시멘트의 알칼리 성분은 부식 임계 염소이온 농도에 영향을 주지만, 그 영향은 매우 미소하다고 할 수 있다. Hussain *et al.*(1995)은 알칼리 성분이 많이 포함된 콘크리트의 임계 염소이온 농도를 $[Cl^-]:[OH^-]$ 몰 농도비로 측정하였으며, 실험 결과로서 임계 염소이온 농도는 일반 콘크리트의 임계 염소이온 농도에 비해 증가한다고 보고하였다. 그러나 총 시멘트 단위 중량 당 전 염소이온 농도로 표현된 임계 염소이온 농도는 일반 콘크리트의 임계 염소이온 농도와 비교하여 알칼리 성분의 영향을 받지 않으며, 여기서 시멘트의 알칼리 성분의 증가는 알칼리-실리카 반응(Alkali-silica reaction; ASR)의 발생 가능성을 유발하며, 현재 대부분의 규격과 기준은 알칼리 잠재적 반응이 있는 골재를 사용할 경우에 최대 알칼리 함유량을 시멘트 단위 중량비 0.6%로 제한하여 ASR의 잠재적 위험성을 최소화하고 있는 실정이다. 또한, 콘크리트 내 염소이온과 외부로부터 침투된 염소이온은 철근에 대한 부식 위험성을 가지고 있으며 내부 염소이온과 외부 염소이온은 동일한 메커니즘을 갖고 있다(Arya and Xu, 1995). 그러나 실험적 연구를 통해 과도한 양의 내부 염소이온은 같은 양의 외부 염소이온과 비교하여 더 큰 부식을 발생시킨다고 확인된 사례가 있다(Lambert *et al.*, 1991). 따라서 부식 증식을 위한 산소와 수분이 충분히 제공되는 환경에서 내부 염소이온은 철근 주위에 부동태 피막이 생성되기 전에 부식을 유발하면서 부식의 증식이 매우 급격하게 발생된다고 판단할 수 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 부식 저항성에 대한 결합재의 영향을 평가하고자 네 가지 결합재를 이용하여 염소이온의 고정화 능력, 수화물의 부식 억제 능력, 모르타르 내 철근 부식 측정을 수행

하였다. 또한 시멘트 수화물의 부식 억제 능력을 고려한 콘크리트 내 철근 부식에 대한 임계 염소이온 농도의 새로운 도출 방법을 제안하였다. 실험을 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 결합재에 따른 염소이온 고정화 능력 순서는 60%GGBS > 30%PFA > OPC > 10%SF로 나타났다. OPC에 비해 분말도가 높은 GGBS는 C₃A에 의한 염소이온 고정화뿐만 아니라 흡착으로 인한 염소이온 고정화가 다른 결합재에 비해 크게 나타났으며, SF는 다량의 SiO₂로 인하여 C₃A 생성이 감소, 염소이온 고정화가 낮게 나타났다. 또한, 전 염소이온 농도가 높을 때 염소이온 고정화 능력은 결합재의 C₃A 양의 제한으로 인하여 전 염소이온량이 증가할수록 상대적으로 감소함을 확인할 수 있었다.
2. 시멘트 수화물의 부식 억제 능력 측정은 분말 페이스트가 침지된 질산 혼합 용액을 이용하였다. 페이스트 분말의 질산 혼합 용액의 pH 측정 결과, 혼합용액에 함유된 산 농도가 증가함에 따라 불구하고 혼합용액의 특정 산 농도에서는 pH 감소가 발생하지 않았다. 본 연구에서는 산 증가에 대한 pH 감소 저항성을 산중화 능력(ANC)곡선으로 나타내었다. 각 결합재의 pH 저하 저항성의 크기와 발생 pH는 결합재에 따라 다양하게 나타났으며 pH 12.5에서는 결합재에 상관없이 저항성이 크게 측정됨을 확인하였다.
3. 모르타르 내 철근의 부식은 결합재에 관계없이 혼합된 염소 이온량의 증가에 의존하고 있음을 확인하였다. 모르타르 내 철근의 부식개시 시 부식전류를 측정하였으며, 부식 전류가 0.1-0.2 $\mu A/cm^2$ 에 이를 때 부식이 발생한다는 가정하에 부식에 대한 임계 염소이온농도의 평균값은 OPC의 경우 1.03, 30%PFA는 0.65, 60%GGBS는 0.45, 10%SF는 0.98로 계산되었다.
4. 본 연구에서는 임계 염소이온 농도를 $[Cl^-]:[H^+]$ 의 몰 농도비로 나타내는 방법을 제시하였다. $[Cl^-]:[H^+]$ 의 몰농도비로 표현되는 임계 염소이온 농도는 모르타르 부식실험을 통해 계산된 부식임계 전 염소이온 농도와 ANC 실험을 통한 페이스트 분말의 질산 혼합 용액이 pH 10까지 감소될 때 요구되는 산의 수소이온 농도로부터 도출이 가능하였으며 $[Cl^-]:[H^+]$ 의 몰 농도비로 임계 염소이온 농도를 나타내는 경우 결합재에 상관없이 공통된 값 0.008-0.009로 도출되었으며, 단일화된 임계 염소이온농도는 혼합 콘크리트를 사용한 콘크리트 구조물의 내구성 설계에 유용하게 사용될 수 있다.

참고문헌

- 건설교통부(2004) 콘크리트 표준시방서 내구성편. 한국콘크리트학회.
문한영, 김성수, 김홍삼, 이승태, 김은호(2000) 염화물 혼입 콘크리트 중의 철근부식 임계 염화물량. 한국콘크리트학회 기술학술발표회 논문집(I), 한국콘크리트학회, Vol. 12, No. 2, pp. 395-398.
- 송하원, 백승우, 안기용(2007a) 해안환경하에 있는 콘크리트 구조물의 시간의존성 염화물 침투 평가. 한국콘크리트학회 논문집, 한국콘크리트학회, Vol. 19, No. 5, pp. 585-593.
- 송하원, 안기용, 이창홍, 정민선(2007b) 부식 개시 시 시멘트 수화물의 pH 저하 저항성. 한국콘크리트학회 학술발표회, 한국콘크리트학회, Vol. 19, No. 1, pp. 661-664.
- 송하원, 이창홍, 안기용, 이근주(2006) 각종 혼화재를 첨가한 시멘트 페이스트내의 염소이온 고정화 능력에 관한 실험적 연

- 구. 대한토목학회 정기학술대회 논문집, 대한토목학회, pp. 457-560.
- 한국콘크리트학회(2006) 콘크리트 구조물의 염해 내구성에 관한 국제 심포지엄. KCI-C-06-005, 한국콘크리트학회, pp. 93-118.
- ACI Committee 201 (1994) *Guide to durable concrete, Manual of concrete practice*. part 1, ACI, Detroit USA
- ACI Committee 222 (1994) *Corrosion of metals in concrete, Manual of concrete practice*. part 3, ACI, Detroit USA
- Ann, K.Y. (2005) *Enhancing the chloride threshold level for steel corrosion in concrete*. Ph.D. Thesis of University of London, London UK.
- Ann, K.Y. and Buenfeld, N.R. (2007) The effect of calcium nitrite on the chloride-induced corrosion of steel in concrete. *Mag. Concr. Res.*, Vol. 59, No. 9, pp. 689-697.
- Ann, K.Y. and Song, H.W. (2007) Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete. *Corros. Sci.*, Vol. 49, pp. 4113-4133.
- Arya, C., Buenfeld, N.R., and Newman, J.B. (1987) Assessment of simple methods of determining the free chloride content of cement paste. *Cem. Concr. Res.*, Vol. 17 pp. 908-918.
- Arya, C. and Xu, Y. (1995) Effect of cement type on chloride binding and corrosion of steel in concrete. *Cem. Concr. Res.*, Vol. 25, pp. 893-902.
- Birmin-Yauri, U.A. and Glasser, F.P. (1998) Friedel's salt, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{Cl},\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Its solid solutions and their role in chloride binding. *Cem. Concr. Res.*, Vol. 28, pp. 1713-1723.
- Breit, W. and Schiessl, P. (1997) Investigation on the threshold value of the critical chloride content, 4th CANMET/ACI Conference on durability of concrete, ACI SP70, Detroit USA, Vol. 2, pp. 363-372.
- British Standard 8110: Part 1 (1985) *Structural use of concrete* © Code of practice for design and construction, British Standards Institute, London UK.
- Broomfield, J.P. (1997) *Corrosion of steel in concrete-understanding, investigation and repair*, E&FN SPON, London and New York.
- Buenfeld, N.R. and Broomfield, J.P. (2000) Influence of electrochemical chloride extraction on the bond between steel and concrete. *Mag. Concr. Res.*, Vol. 52, pp. 79-91.
- CEB-FIP. (2006) *Model Code for Service Life Design, the International Federation for Structural Concrete (fib)*, Task Group 5.6.
- Glass, G.K. and Buenfeld, N.R. (1997) Chloride threshold levels for corrosion induced deterioration of steel in concrete. *Chloride penetration into concrete*, L.O. Nilsson and J.P. Oliver, eds., Nice France, pp. 429-440.
- Glass, G.K. and Buenfeld, N.R. (2000) The influence of chloride binding on the chloride induced corrosion risk in reinforced concrete. *Corros. Sci.* Vol. 42, pp. 329-344.
- Glass, G.K., Reddy, B., and Buenfeld, N.R. (2000a) Corrosion inhibition in concrete arising from its acid neutralization capacity. *Corros. Sci.*, Vol. 42, pp. 1587-1598.
- Glass, G.K., Reddy, B., and Buenfeld, N.R. (2000b) The participation of bound chloride in passive film breakdown on steel in concrete. *Corros. Sci.*, Vol. 42, pp. 2013-2021.
- Gonzalez, J.A., Ramirez, E. and Bautista, A. (1998) Protection of steel embedded in chloride-containing concrete by means of inhibitors. *Cem. Concr. Res.*, Vol. 28 pp. 577-589.
- Gouda, V.K. (1970) Corrosion and corrosion inhibition of reinforcing steel; 1-Immersion in alkaline solution. *Br. Corros. J.*, Vol. 5, pp. 198-203.
- Hansson, C.M. and Sorensen, B. (1988) The threshold concentration of chloride in concrete for initiation of reinforcement corrosion. *Corrosion rates of steel in concrete*, N.S. Berke, V. Chanker and D. Whiting, eds., ASTM STP 1065, pp. 3-16.
- Hope, B.B. and Ip, A.K.C. (1986) Corrosion rates of steel in concrete. *Cem. Concr. Res.*, Vol. 16, pp. 771-781.
- Hussain, S.E., Rasheeduzafar, S., Al-Musallam, A., and Al-Gahtani, A.S. (1995) Factors affecting threshold chloride for reinforcement corrosion in concrete. *Cem. Concr. Res.*, Vol. 25, pp. 1543-1555.
- Iserburg, J. and Moore, M. (1992) Generalized acid neutralization capacity test. *Stabilization and solidification of hazardous, radioactive, and mixed wastes*, T.M. Gilliam and C.C. Wiles, eds., ASTM STP 1123, pp. 361-377.
- JSCE (2002) *Standard specification for durability of concrete*. Concrete library, 108 83-88 (in Japanese).
- Lambert, P., Page, C.L., and Vassie, P.R.W. (1991) Investigations of reinforcement corrosion 2. Electrochemical monitoring of steel in chloride contaminated concrete. *Mater. Struct.*, Vol. 24, pp. 351-358.
- Maaddawy, T.E. and Soudki, K. (2007) A model for prediction of time from corrosion initiation to corrosion cracking. *Cem. Concr. Res.*, Vol. 29, No. 3, pp. 168-175.
- Morris, W., Vico, A., and Vazquez, M. (2004) Chloride induced corrosion of reinforcing steel evaluated by concrete resistivity measurements. *Elec. Acta.*, Vol. 49, pp. 4447-4453.
- Page, C.L. (1975) Mechanism of corrosion protection in reinforced concrete marine structure. *Nature*, Vol. 256, pp. 514-515.
- Rasheeduzafar, S., Hussain, S.E., and Al-Saadoun, S.S. (1991) Effect of cement composition on chloride binding and corrosion of reinforcing steel in concrete. *Cem. Concr. Res.*, Vol. 21, pp. 777-794.
- Saraswathy, V. and Song, H.-W. (2007) Evaluation of corrosion resistance of Portland pozzolana cement and fly ash blended cements in pre-cracked reinforced concrete slabs under accelerated testing condition. *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 104, No. 2-3, pp. 356-361.
- Sergi, G. and Glass, G.K. (2000) A method of ranking the aggressive nature of chloride contaminated concrete. *Corros. Sci.*, Vol. 42, No. 12, pp. 2043-2049.
- Song, H.-W. (2007) Resistance of cementitious binders to chloride induced corrosion of rebars in concrete structures. *Materials Science and Technology in Engineering Conference*, Kowloon, HongKong, pp. 1-11.
- Song, H.-W., Ann, K.Y., Lee, C.H., and Jung, M.S. (2006a) Chloride binding isotherms in cement paste containing various binders. *Proceedings of the Life Cycle Management of Coastal Concrete Structures Conference*. Yokota H. eds., Nagaoka, Japan, Vol. 1 pp. 109-114.
- Song, H.-W., Lee, C.H., and Ann, K.Y. (2007a) Factors influencing chloride transport in concrete structures exposed to marine environments. *Cem. Concr. Comp.*, Vol. 30, pp. 113-121.
- Song, H.-W., Pack, S.-W., Lee, C.-H., and Kwon, S.-J. (2006b) Service Life Prediction of Concrete Structures under Marine Environment Considering Coupled Deterioration, *Restoration of Buildings and Monuments*, Vol. 12, No. 4. pp. 265-284.
- Song, H.-W., Jung, M.S., and Ann, K.Y. (2007b) Resistance of cementitious binders against a fall in the pH at corrosion initiation, *International corrosion engineering conference*, K.Y. Kim, eds., Seoul Korea.
- Song, H.-W. and Saraswathy, V. (2006) Studies on the corrosion resistance of reinforced steel in concrete with ground granulated blast-furnace slag- An overview, *J. Hazard. Mater.*, Vol. B1381, pp. 226-233.
- Thomas, M. (1996) Chloride thresholds in marine concrete, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 26, pp. 513-519.
- Uhlig, H.H. (1971) *Corrosion and corrosion control*. John Wiley and Sons, Inc.

(접수번호: 2007.12.4/심사일: 2008.4.15/심사완료일: 2008.11.18)