Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 44, No. 9, pp. 524~528, 2007.

Determination of Critical Chloride Content of Ordinary Portland Cement Concrete by Linear Polarization Technique

Hong-Sam Kim,† Hai-Moon Cheong, and Tae-Song Ahn

Road Research Team, Expressway & Transportation Technology Institute, Korea Expressway Corporation, Gyeonggi 445-812, Korea
(Received August 23, 2007; Accepted August 31, 2007)

선형분극법을 이용한 보통포틀랜드시멘트 콘크리트의 임계염화물량

김홍삼† · 정해문 · 안태송

한국도로공사 도로교통기술원 도로연구팀
(2007년 8월 23일 접수; 2007년 8월 31일 승인)

ABSTRACT

The results of evaluating steel corrosion in concrete containing chloride content of various levels indicated that the more chloride content in concrete leads to the lower potential and higher corrosion current density. However, the open circuit potential of steel varied with time and exposure condition, and the corelation between the open circuit potential and corrosion current density was not obvious. In order to determine the critical threshold content of chloride of steel corrosion in concrete, the concept of average corrosion current density was employed. The range of critical chloride content in portland cement concretes was about 1.56~1.77% (Cl^-, %, wt of cement content) along with water-cement ratio, and higher water-cement ratio resulted in reduction in critical threshold chloride content.

Key words **: *Chloride, Critical threshold content, Portland cement, Steel corrosion, Linear polarization***

1. 서 론

일반적으로 콘크리트의 공극 중의 수분은 포화 수산화칼슘용액과 이것에 약간의 수산화나트륨과 수산화칼륨을 포함하는 용액으로서 존재하고 있으며, 세공용액의 pH는 12~13.5 정도이다. 이러한 강한 알칼리성 환경 하에서 철은 그 표면에 부동태피막이라고 불리는 두께 20~60 Å의 얇은 산화피막(γ-$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$)을 형성하여 부동태화되어 있기 때문에 부식작용으로부터 보호되고 있다.[1)]

그러나 콘크리트 속의 철근 표면에 존재하는 부동태피막은 피복 콘크리트의 중성화, 염화물의 침투확산, 알칼리 골재반응 및 콘크리트의 화학적 침식 등에 의하여 파괴되고 철근은 활성태로 되어 부식하기 쉽게 된다. 철근의 부식이 시작되면 철근 표면에 산화철이 형성되며, 부식의 산물인 녹은 철 부피의 3~8배 정도가 된다.[2)] 그러나 이러한 부식반응은 철근의 표면에서 진행되므로 육안으로는 관찰이 불가능하고 부식이 상당히 진행하여 부식생성물의 부피증가로 인하여 초래되는 팽창압에 의하여 콘크리트에 균열이 발생한 후에야 인지가 가능하다.

콘크리트 중의 철근은 철근주위에 일정량의 염화물이 축적될 때 탈부동태, 즉 부식이 개시된다. 그러나 콘크리트의 배합 및 환경조건에 따라서 콘크리트 중의 철근부식이 발생하는 임계값은 차이가 있다. 문헌에 따르면, 콘크리트 중의 염소이온에 의한 철근부식의 활성화는 염소이온이 어느 값 이상일 때만 발생하며 이 값을 부식 임계염화물량(critical threshold chloride content)이라 한다.

또한, 이 농도는 주어진 콘크리트의 종류나 노출환경에 대해 일정한 값이 아니라 많은 변수에 따라 달라진다. Haussmann와 Gouda는 pH를 아는 유사 세공용액에 철근을 침지한 실험결과로부터 최초로 $Cl^-/OH^- \fallingdotseq 0.6$에서 철근의 부식이 발생한다는 것을 확인하였다.[3,4)] 한편, Lambert와 Page 등은 콘크리트 중에 매설된 철근의 활성화 경향을 전기화학적인 방법으로 관찰하여 Cl^-/OH^-가 3 이상일 때 부식정도가 급격히 증가한다는 결과를 보고하여 콘크리트 중에 매설된 철근의 경우는 철근 주위에 인접해 있는 시멘트 수화물의 보호작용으로 인해 이보다 더 큰 값을 가진다는 연구결과도 보고되고 있다.[5)] 그러나, 콘크리트 중에서 Cl^- 및 OH^- 이온 농도의 측정은 쉽지 않기 때문에 시멘트 또는 콘크리트 중의 수용성 또는 전염화물량이 다른 지표로서 부식의 개시시기를 나타내는 것이 현실적이다.

†Corresponding author : Hong-Sam Kim
E-mail : hskim68@ex.co.kr
Tel : +82-31-371-3356 Fax : +82-31-371-3359

철근부식의 임계염화물량이 일치하지 않은 이유는 콘크리트 배합, 콘크리트 중의 수분의 양, 온도, 양이온의 종류, 시멘트의 C_3A량, 광물질혼화재 등의 차이 때문이다. 특히, 시멘트의 C_3A량이나 광물질혼화재 등의 사용은 시멘트의 염소이온 고정화능력에 영향을 주고 결과적으로 철근을 부식시키는 자유 염화물량 뿐만 아니라 공극용액 중의 pH에 영향을 미친다.

또한 임계염화물량이 크게 상이한 이유를 Alonso 등은 임계염화물량의 정의에 대한 연구자들 간의 견해 차이로 지적하고 있다.[6] 즉, 철근부식의 개시 또는 탈부동태 여부의 확인에 대한 기준이 상이하다는 점이다. Haussman과 Gouda 등은 탈부동태를 전위의 이동(shift)을 근거로 정의하였다. 그러나, Peterson과 Clear 등은 외관 조사를 토대로 철근의 표면에 녹얼룩이 관찰되었을 때를 탈부동태로 간주한다. 반면, Hope 등은 일정 수준의 부식전류와 철근의 탈부동태(depassivation)를 정의하고 있다.

본 연구에서는 콘크리트 중의 철근부식 평가를 위하여 자연전위, 분극저항법 등을 적용하여 철근부식을 전기화학적인 기법으로 평가하고 철근부식 속도의 정량화를 토대로 물-시멘트비에 따른 콘크리트의 철근부식 임계염화물량을 결정하였다.

2. 실험 방법

2.1. 콘크리트의 배합 및 시편의 제조

보통포틀랜드시멘트(이하 OPC로 약함)는 비중이 3.15이고 분말도가 3,120(Blaine, cm^2/g)인 S사 시멘트를 사용하였다. 잔골재는 비중 2.59, 조립률 2.59인 강사를 사용하였으며, 공시체의 크기 및 콘크리트 피복두께를 고려하여 최대치수 13 mm, 비중 2.67인 부순돌을 사용하였다.

콘크리트의 배합은 단위수량을 187 kg으로 고정하고 물-시멘트비 40, 50 및 60%로 변화시켰으며, 슬럼프 15±1.5 cm, 공기량 4.5±1.0%를 목표로 정하였다. 이때 공기량을 확보하기 위하여 시멘트 중량의 0.15%의 AE제를 첨가하였다.

직경 10 mm의 원형철근을 한쪽 끝에 통전용 리드선을 납땜한 후 양끝을 수축밴드와 고무캡을 이용하여 마운팅 처리 하였으며, 콘크리트 타설 직전 철근 표면을 No. 1000 샌드페이퍼로 연마한 후, 아세톤으로 깨끗이 닦아 사용하였다.

콘크리트 제조시 염화물량을 시멘트 중량 대비 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.2, 2.4%(Cl^- 중량비)로 혼입량을 달리하여 콘크리트 시험체를 제작하였다. 탈형 후 5면을 표면도장 재료로 코팅하여 한 면만 노출되도록 처리하였다. 카운터 전극으로 탄소봉을 사용하였으며 콘크리트 공시체 중에 미리 탄소봉을 매입하였다.

2.2. 콘크리트 중 철근부식의 평가

콘크리트 중의 철근에 대한 부식 평가는 ASTM C 876에 의거하여 철근의 자연전위를 측정하였으며, 철근의 부식속도는 전기화학적 측정법의 하나로써 측정시간이 비교적 적으면서 효용성이 높은 분극저항법을 사용하여 측정하였다.

이때, 철근의 자연전위(Eoc, 개회로 전위)는 카로멜전극(SCE)을 사용하여 0.1 mV/s의 안정적인 조건을 만족하는 값으로 하였으며 대극으로는 콘크리트 중에 탄소봉을 매입하여 사용하였다. 분극저항 측정의 경우 분극속도는 0.167 mV/s, 분극의 범위는 Eoc를 기준으로 ±20 mV이었다. 공시체는 탈형 후 상대습도 95% 이상을 유지하는 습윤 양생장치 안에서 보관하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 염화물 혼입에 따른 콘크리트 중 철근의 자연전위

일반적으로 금속의 자연전위란 금속이 존재하는 환경 속에서 유지하고 있는 전위를 말하며, 부식의 양극반응과 음극반응에 의한 전위의 분극으로부터 결정된다. 따라서 자연전위는 환경이나 철근의 상황에 따라 변화하며 기본적으로 이러한 전위의 변화로부터 철근의 부식성을 판정하기 위해서는 반전지와 전위차계를 이용하여 측정되는 값으로 부식을 정성적으로 판단할 수 있다.

콘크리트 중에 염화물이 침투 또는 혼입될 경우 염화물에 의하여 철근표면에 부동태피막이 파괴되어 부식이 개시된다. 혼입된 염화물의 양과 자연전위와의 관계를 알아보기 위하여 보통포틀랜드시멘트를 사용한 콘크리트의 물-시멘트비 40 및 60에 대하여 정리한 것이 Fig. 1 및 2이다.

이들 그림에서 알 수 있듯이 콘크리트 중의 철근의 자연전위는 재령에 따라 크게 변화함을 알 수 있으며, 재령

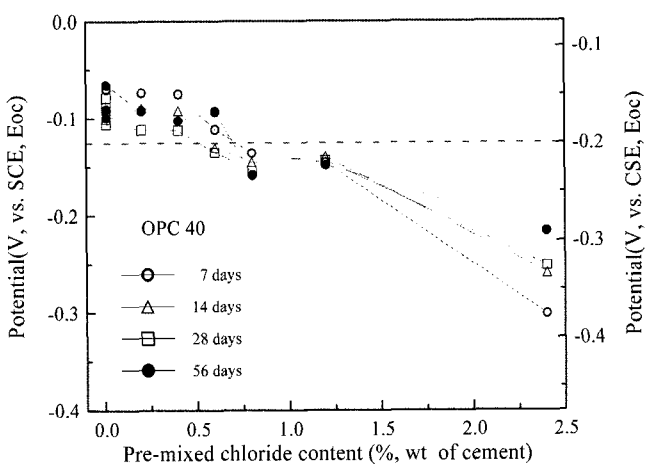

Fig. 1. Change of half cell potential with different chloride contents and ages(OPC 40).

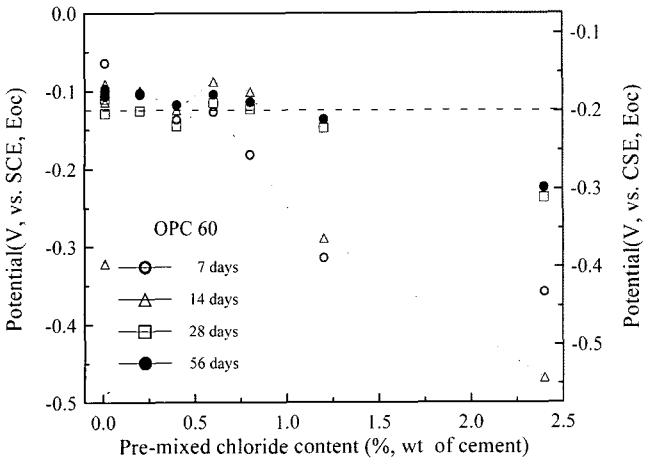

Fig. 2. Variation of half cell potential with various chloride contents and ages(OPC 60).

초기보다는 후기 재령으로 갈수록 점차 높은 전위를 나타내었다. 그러나, 물-시멘트비 40%의 경우 염화물 혼입량이 0.6% 이하인 경우에는 부동태영역의 전위(−0.2 V(vs. CSE) 이상)를 나타내는 반면, 그 이상에서는 활성부식의 전위영역에 있는 것으로 나타났다. 한편 염화물의 혼입량이 가장 많은 2.4%에서는 재령에 관계없이 −0.29 V(vs. CSE) 이하로 나타났다. 한편, 물-시멘트비 60%의 경우에는 재령에 따라 자연전위가 상승하는 경향은 분명하지만 물-시멘트비 40% 보다 자연전위의 변화가 큰 것으로 나타났다.

3.2. 콘크리트 중 철근의 자연전위와 부식전류밀도

콘크리트 중의 철근의 자연전위는 철근과 콘크리트 계면을 통한 전하이동과 용존산소의 이온화 정도에 따른 부식전지 애노드와 캐소드부위의 전위차를 의미하기 때문에 콘크리트 중의 철근의 자연전위는 순수한 부식속도의 함수가 아니라 다른 많은 인자들의 영향을 받게된다.

이를 조사하기 위하여 물-시멘트비 40%의 보통포틀랜드시멘트 콘크리트의 경우에 대하여 자연전위와 부식전류밀도의 관계를 정리하여 나타낸 것이 Fig. 3이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 콘크리트 중 철근의 자연전위와 부식전류밀도 사이에는 자연전위가 감소할수록 부식전류밀도가 커지는 경향을 알 수 있었으며, 활성태영역(−0.2 V(vs. CSE) 이상)에서는 결정계수가 0.697 정도인 관계가 있었으나 전영역에서는 상관관계는 높지 않은 것을 알 수 있다. 부동태 영역으로 간주할 수 있는 0.1 μA/cm^2 이하의 부식을 나타내는 자연전위는 0.29 V(vs. CSE)인 것으로 조사되었다.

한편, 물-시멘트 비가 60%인 보통포틀랜드시멘트 콘크리트(OPC 60)의 경우, 자연전위와 부식전류밀도와의 관계를 정리한 것이 Fig. 4이다. 이 경우에서는 자연전위가 활성태 영역에서도 뚜렷한 상관관계가 존재하지 않음을

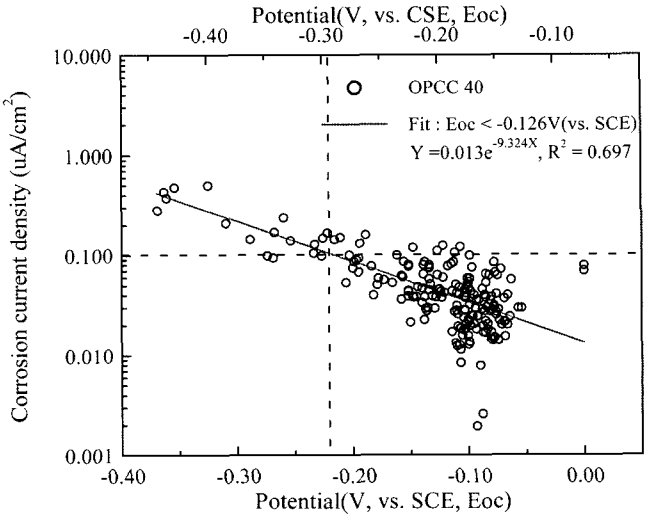

Fig. 3. Relation between open circuit potential and corrosion current density of rebar in concrete(OPC 40).

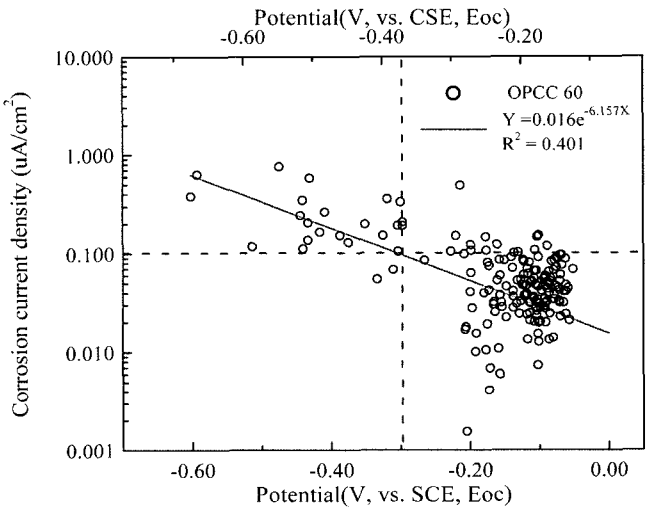

Fig. 4. Corelation between open circuit potential and corrosion current density of rebar in concrete(OPC 60).

알 수 있다.

이러한 결과로부터 부식전위와 부식속도는 명확한 상관관계가 존재하지 않는다. 다만 대체로 부식전위가 낮은 영역으로 이동할수록 부식속도의 값이 증가함을 알 수 있으며, 이는 Broomfield 등의 연구결과와도 일치하였다.[8] 또한 Broomfield 등은 철근의 자연전위와 부식전류밀도는 콘크리트 피복두께와 주변환경의 영향, 즉 함수량, 염화물량, 온도 등의 영향을 크게 받는다고 지적하고 있다. 또한 Pourbaix는 전위와 pH와 관계를 제시하고 전위는 부식의 여부를 정성적으로 판단하는 기준이라 언급하고 있다.[6]

3.3. 콘크리트 중의 철근부식 임계염화물량의 결정

콘크리트 중의 철근의 자연전위와 부식속도는 앞에서 언급한 바와 같이 시간 및 환경조건 등에 따라 변하는 값

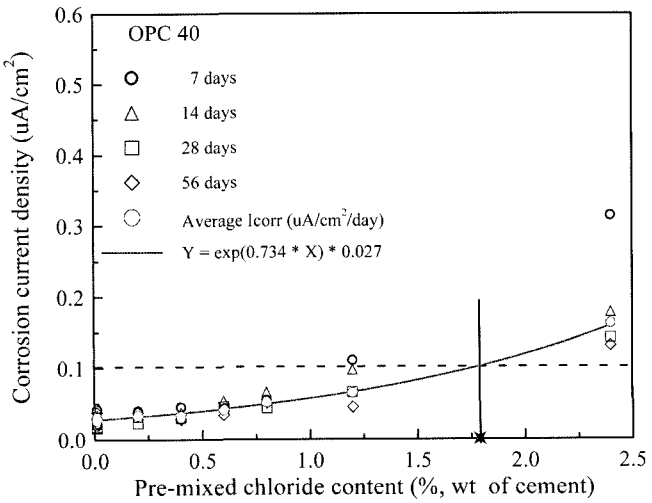

Fig. 5. Pre-mixed chloride content and corrosion current density of rebar(OPC 40).

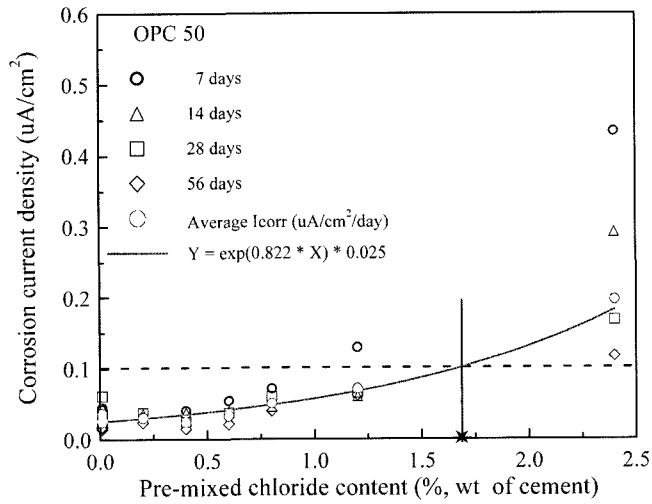

Fig. 6. Pre-mixed chloride content and corrosion current density of rebar(OPC 50).

이므로 일률적인 기준을 정하기 어려우므로 콘크리트 중의 철근부식 임계염화물량에 대한 기준이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 시험체를 상대습도 95% 이상의 조건에서 양생하였으며, 지속적으로 변화하는 부식속도를 고려하기 위하여 식 (1)과 같이 평균 부식전류밀도의 개념을 도입하고 0.1 μA/cm²/day값 이상을 부식임계속도로 정의하였다. 이러한 접근은 Alonso 및 Andrade 등이 제안하였다.[7)]

$$\text{Average } I_{corr} = \frac{\sum I_{corr} \times \Delta t}{\text{total time}} \quad (1)$$

$$\text{Critical corrosion rate : Average } I_{corr} \geq 0.1\ \mu A/cm^2/day \quad (2)$$

물-시멘트비에 따른 콘크리트 중의 철근부식 임계염화물량을 조사하기 위하여 염소이온을 콘크리트 배합시 시

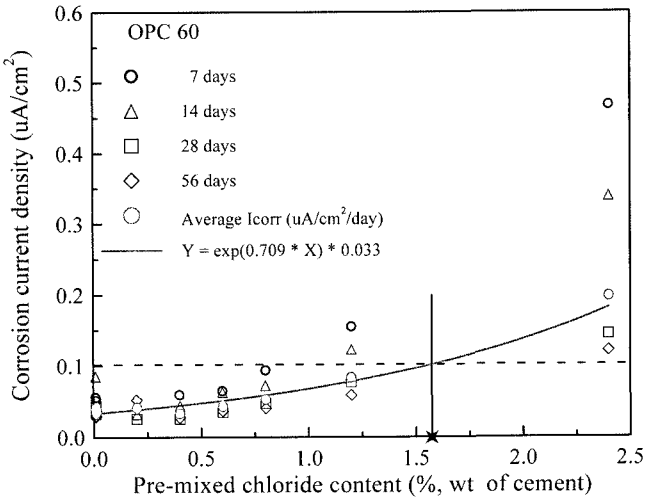

Fig. 7. Pre-mixed chloride content and corrosion current density of rebar(OPC 60).

Table 1. Critical Threshold Chloride Content and Average Corrosion Current Density of Rebar Corrosion in Concrete with Varing Water-cement Ratio(OPC)

W/C (%)	Critical chloride content (%, wt of cement)	Average corrosion current density (μA/cm²/day)	Coef. of determination
40	1.77	Icorr=0.027×Exp (0.734×Cl%)	0.98
50	1.67	Icorr=0.025×Exp (0.822×Cl%)	0.91
60	1.56	Icorr=0.033×Exp (0.709×Cl%)	0.92

멘트 중량에 대하여 7단계로 혼입하여 제조한 콘크리트 시험체 중의 철근 부식전류밀도를 7, 14, 28 및 56일에서 측정한 결과를 Figs. 5~6에 정리하여 나타내었다. Fig. 5는 물-시멘트 비가 40%인 보통포틀랜드시멘트 콘크리트의 경우로서 혼입염화물량이 증가할수록 부식전류밀도가 재령에 따라 크게 변함을 알 수 있으며, 재령별로 측정된 부식전류밀도를 시간에 대하여 적분한 값을 실험기간으로 나눈 평균 부식전류밀도(average Icorr)는 혼입염화물량에 대하여 결정계수가 0.98 정도로서 지수함수적으로 증가하는 것으로 나타났다. 이 결과를 토대로 구한 철근부식 임계염화물량은 시멘트 중량비로 1.77%로 추정되었다.

이러한 경향은 물-시멘트비가 50 및 60%인 경우에도 유사한 경향으로 조사되었으며 보통포틀랜드시멘트 콘크리트의 혼입염화물량과 철근의 평균 부식전류밀도의 관계를 정리한 것이 Table 1로써 콘크리트 중의 임계염화물량은 시멘트 중량비로 1.56~1.77% 사이의 값을 나타내었다.

본 연구에서 구한 보통포틀랜드시멘트 콘크리트 중의 철근부식 임계염화물량을 비교하기 위하여 물-시멘트비가

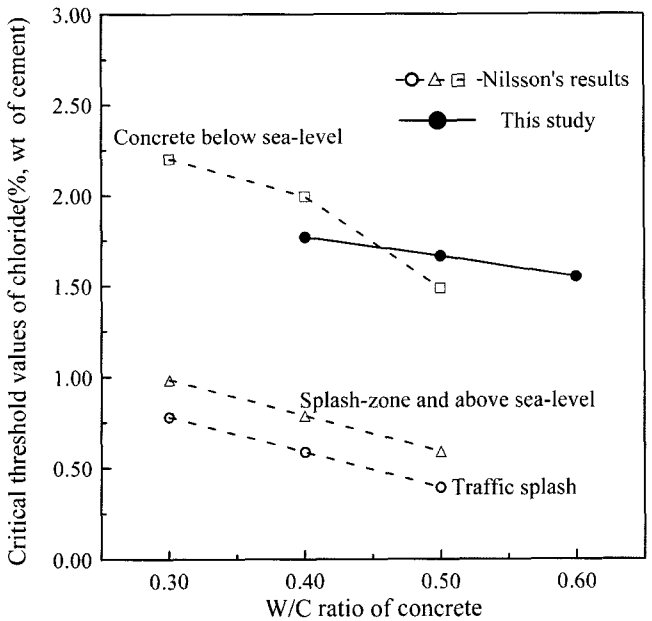

Fig. 8. Comparison of result by Nilsson and this study.

30, 40, 50%인 보통포틀랜드시멘트 콘크리트에 대하여 제시한 Nilsson의 연구결과[9]와 비교한 것이 Fig. 8이다.

Nilsson은 물-시멘트비 40 및 50%의 경우 임계염화물량을 약 1.5~2.0%(시멘트 중량비) 사이의 값으로 보고하고 있으나 본 실험의 결과에 의하면 동일 물-시멘트비에서는 1.67~1.77%(시멘트 중량비)의 범위로 물-시멘트비 40%에서는 작게 평가되었으나 물-시멘트비 50%에서는 크게 평가되었다.

한편, 본 연구의 실험조건이 상대습도 95% 이상인 조건에서 실시되었으므로 이러한 결과는 해수 중에 침지된 시험조건으로 고려해도 좋을 것으로 판단되며, 실험조건을 감안할 때 상대습도가 이보다 훨씬 낮은 물보라지역과 비말대지역의 실험결과는 시멘트 중량대비 0.5~0.7% 사이의 값으로 추정된다. 그러나 본 연구의 실험결과가 비교적 초기의 실험결과임을 감안할 때 장기간의 데이터 축적이 이루어진다면 보다 현실적인 임계염화물량을 추정할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

보통 포틀랜드 시멘트를 사용한 콘크리트 중의 철근부식 임계염화물량을 결정하기 위하여 평균 부식전류밀도의 개념을 적용하였다. 본 연구에서 적용한 평균전류밀도의 개념은 시간과 주변환경 조건에 따라 민감하게 변화하는 철근의 부식속도를 정량화하는데 유용한 것으로 판단되며 보다 장기적인 측정 및 분석 결과로부터 신뢰할 만한 결과를 제시할 수 있을 것으로 사료된다.

염화물 혼입 콘크리트 중의 철근부식을 평가한 결과 자연전위 및 부식전류밀도 사이에는 명확한 함수관계는 없으며 염화물량 및 시간에 대한 변동성이 큰 것으로 나타났다. 평균 부식전류밀도로부터 구한 보통포틀랜드시멘트 콘크리트의 임계염화물량은 물-시멘트비에 따라 시멘트 중량대비 1.56~1.77%의 범위였으며, 물-시멘트비가 증가할수록 임계염화물량은 감소하였다.

보통포틀랜드시멘트 콘크리트 중의 철근부식 임계염화물량을 비교하기 위하여 물-시멘트비가 30, 40, 50%인 보통포틀랜드시멘트 콘크리트에 대하여 장기폭로 시험결과와 근접한 결과를 나타내었다.

Acknowlengement

이 연구는 건설교통부가 출연하고 한국건설교통기술평가원에서 위탁시행한 2005년도 건설핵심기술연구개발사업(과제번호: 05건설핵심기술D-11)의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERRENCES

1. ACI Committee 222, "Corrosion of Metals in Concrete," ACI Journal, 1985.
2. J. P. Skalny, "Materials Science of Concrete," The American Ceramic Society Inc., 1989.
3. D. A. Hausmann, "Steel Corrosion in Concrete. How Does It Occur?," *J Mater Prot*, 19-23 (1967).
4. V. K. Gouda, "Corrosion and Corrosion Inhibition of Reinforcing Steel," *Br Corrosion Journal*, **5** 198 (1970).
5. P. Lambert, C. L. Page, and P. R. W. Vassie, "Investigation of Reinforcement Corrosion. Electrochemical Monitoring of Steel in Chloride Contaminated Concrete," *Materials and Structures J.* **24** 351-58 (1991).
6. M. Pourbaix, "Lectures on Electrochemical Corrosion," Plenum Press, New York, 1973.
7. C. Alonso, C. Andrade, M. Castellote, and P. Castro, "Chloride Threshold Values to Depassivate Reinforcing Bars Embedded in a Standardized OPC Mortar," *Cement and Concrete Research*, **30** 1047-55 (2000).
8. J. P. Broomfield, "Corrosion Rate Measurements in Concrete Bridges by means of the Linear Polarization Technique Implemented in a Field Device," ACI Fall Convention, Minnesota, 1993.
9. L. O. Nilsson, "HETEK, A System for Estimation of Chloride Ingress into Concrete. Theoretical Background," The Danish Road Directorate, Copenhagen, Denmark, Report No.83, 1997.