

시멘트 페이스트 내의 염화물 고정화에 미치는 플라이 애쉬의 영향

Effects of Fly Ash on Chloride Binding Capacity in Cement Pastes

소승영*

소양섭**

So, Seung-Young Soh, Yang-Seob

요 약

철근의 부식은 철근콘크리트 구조물의 열화에 가장 영향이 큰 요소이며, 염화물 이온에 의한 염해는 철근부식을 일으키는 가장 일반적인 원인 중의 하나이다. 본 연구는 콘크리트의 성능개선과 내구성 향상을 위해 사용량이 증가하고 있는 플라이 애쉬의 시멘트 경화체 내에서의 Cl^- 고정화에 미치는 영향을 검토하기 위해 밀봉용기 내에서 양생시킨 재령 28일 공시체의 세공용액을 추출하여 세공용액 중의 Cl^- , OH^- 농도 측정과 세공용액 추출용과 같은 배합 공시체의 증발수량 측정으로 세공용액량 및 시멘트 페이스트내에서의 Cl^- 고정화량을 산정한 것이다. 연구결과 플라이 애쉬 치환이 시멘트 경화체내 세공용액의 Cl^- 농도와 프리텔씨염 생성량 및 고정화량 증가에 미치는 영향은 거의 없고, 철근부식에 관계하는 Cl^-/OH^- 는 증가하는 것으로 나타났다.

Abstract

Corrosion of steel reinforcement is the most significant factor of deterioration in reinforced concrete structures. Chloride ion is considered one of the most common culprits in the corrosion of steel in concrete. It breaks down the passive film and allows the steel to corrode actively at a high rate. The main objective of this study is to determine the critical chloride ion concentrations in the pore solutions and chloride binding effect of cement pastes made with and without fly ash. Cement pastes with water-binder ratio of 0.5, allowed to hydrate in sealed containers for 28 days and to express pore solution. The expressed pore fluids were analyzed for chloride and hydroxyl ion concentrations. Evaporable water on paralled specimens was determined as the loss of weight per 100g of unhydrated cement when the specimens were heated to constant weight at 105°C. It was found that the replaced cement with fly ash has negligible influence on the chloride binding and chloride binding capacity and rises the Cl^-/OH^- ratio in pore solution.

Keywords : fly ash, chloride binding, pore solution, chloride ion, Cl^-/OH^- ,

* 정회원, 전북대학교 강사, 공박
** 정회원, 전북대학교 건축공학과 교수, 공박

• 본 논문에 대한 토의를 1996년 2월 28일까지 학회로 보내
주시면 1996년 4월호에 토의회답을 게재하겠습니다.

1. 서 론

콘크리트는 건축물 뿐만 아니라 도로와 철도, 항만 등의 사회간접시설, 전력 가스 등의 에너지 관련시설, 상 하수도와 공장 등의 산업시설을 구축하는데 사용되는 현대사회를 지지하는 가장 기본적인 재료이나 최근 콘크리트 구조물의 내구성 저하에 대한 우려가 점차 증대되고 있다. 콘크리트의 성능저하와 내구성 문제는 콘크리트 역사가 시작된 이래 끊임없이 제기되어 많은 연구와 개선이 이루어져 왔으나 수년전부터 염해에 의한 콘크리트 성능저하 문제가 사회적 관심사로 부각되고 있다. 이는 최근 충분히 제염되지 않은 해사 사용에 따라 콘크리트 중의 보강철근이 염화물 이온에 의해 부식되는 피해가 발생하였으며, 신도시 건설과 같은 대규모 건설사업이 시행되면서 콘크리트 용 골재, 특히 잔골재 부족의 심화로 해사 사용량이 급증할 것으로 예상되기 때문이다. 염해를 일으키는 콘크리트 중의 염화물 이온의 침입경로는 크게 두가지로 구분할 수 있다. 즉 콘크리트 제조시 제염되지 않은 해사나 해수 또는 혼합시 기타 재료로부터 직접 콘크리트 중에 유입되는 것과 구조물이 완공된 후 외부로부터 해수등을 통해 콘크리트 내부로 유입되는 경우이다.^(1,2) 콘크리트 내부로 침입한 염화물 이온은 시멘트 수화물과 화학적으로 결합되어 고정화 된 것과 세공용액에 존재하는 유리된 자유이온으로 분류할 수 있으며 이중 세공용액(pore solution)에 존재하는 유리 염화물 이온이 철근부식에 직접적인 영향을 미치게 된다. 그러므로 염화물이온에 의한 콘크리트 중의 보강철근부식 기구 및 방지를 연구하기 위해 세공용액 중의 염화물 이온농도 분석과 시멘트 경화체

중에 고정화되는 염화물량에 대한 평가가 필요하다.

본 연구는 시멘트 경화체 중의 Cl^- 고정화율 향상과 철근부식억제 효과를 증대하기 위한 연구의 일환으로 최근 콘크리트의 성능개선과 내구성향상을 위해 사용량이 증대되고 있는 플라이 애쉬의 시멘트 페이스트내 Cl^- 의 고정화 효과를 세공용액 분석과 프리텔씨염 생성량 측정 등으로 조사하여 염화물에 의한 보강철근 부식예방 및 억제에 미치는 혼화재의 효과 규명을 위한 기초자료를 제공하고자 실시되었다.

2. 실험개요 및 방법

2.1 실험개요

본 실험은 시멘트 경화체 내에서 Cl^- 고정화율 향상과 철근부식 억제효과에 대한 플라이 애쉬의 효과를 규명하기 위해 치환률을 달리한 시멘트 페이스트의 세공용액을 추출하여 Cl^- , OH^- 의 농도 측정과 X선회절분석에 의한 프리텔씨염($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$)의 생성량 비교 및 증발수량 측정에 의해 염화물 고정화량을 산정한 것이다.

2.2 사용재료

2.2.1 시멘트

시멘트는 국내 S사의 포틀랜드 시멘트로 XRF에 의해 분석한 산화물의 조성비는 Table 1과 같다.

2.2.2 혼화재

플라이 애쉬(FA)는 국내 H사(충남 보령)산이

Table 1 Properties of cement

Chemical composition (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Ig.loss
	20.57	5.48	3.18	63.03	3.41	2.23	0.80	0.09	0.37	0.22	0.22	1.24

Table 1 Properties of fly ash

Chemical composition (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Ig.loss
	53.08	25.25	12.84	2.61	1.37	0.06	1.27	0.22	1.70	0.14	0.51	2.10

며 XRF로 분석한 화학적 특성은 Table 2와 같다.

2.2.3 혼합수

혼합수는 세공용액의 이온농도에 영향을 미치지 않기 위해 이온교환수를 사용하였다.

2.2.4 염화물

염화물은 NaCl 특급시약을 사용하였으며 혼합수에 미리 용해시켜 사용하였다.

2.3 배 합

각 공시체의 배합은 Table 3과 같이 시멘트 중량에 대한 플라이 애쉬의 치환율을 0, 10, 20, 30%로 하고, 그 각각에 대해 NaCl을 결합재 중량의 5, 1.0, 2.0%(Cl⁻으로 환산하였을 경우 결합재 중량의 0.3, 0.6, 1.2%) 혼입하였으며, 물결합재비는 50%로 하였다.

2.4 공시체 제작 및 양생

공시체는 51 100mm의 PVC 파이프를 이용하여 밀봉 제작하였으며 20±2℃로 28일간 밀봉양생한 후 세공용액 추출과 증발수량 측정을 실시하였다.

2.5 세공용액의 추출과 분석

세공용액 추출은 Longuet 등⁽³⁾에 의해 최초로

제안되어 Diamond 등⁽⁴⁾과 Page 등⁽⁵⁾에 의해 개량된 세공용액 추출용 고압용기를 제작하여 사용하였다.^(6,7) 각 공시체의 세공용액은 100 ton UTM을 사용하여 250kg/cm²/min의 압력을 가해 약 1500~2000kg/cm²(30~40ton)에서 3~6ml 추출하였다. 세공용액은 추출시 고압용기 베이스의 세공용액 드레인에 장착된 플라스틱 주사기로 바로 채취되게 하였으며, 추출 후 24시간 이내에 분석을 실시하였다. 세공용액의 OH⁻ 농도는 페놀프탈레인을 지시약으로 염산으로 적정하여 측정하였으며, Cl⁻ 농도는 액체 크로마토그래프를 사용하여 측정하였다.

2.6 X선 회절분석

시멘트 경화체 중의 프리델씨염의 생성과 그 양을 비교하기 위해 분말 X선회절분석을 실시하였다. 프리델씨염의 생성량의 비교는 산화아연(ZnO)을 시멘트 페이스트 분말 중량의 10% 혼입하여 산화아연 피크강도에 대한 프리델씨염의 피크강도비에 의했다.

2.7 증발수량 측정

수화반응후 밀봉공시체 내의 세공용액량을 측정하기 위해 재령 28일 공시체를 105℃ 건조로에서 항량이 될 때까지 건조시켜 공시체의 중량변화로 증발수량을 측정하여 이를 화학적결합수가 아

Table 3 Mix proportions of cement pastes

	replacement ratio(%)	cement (g)	fly ash (g)	water (g)	NaCl percent by weight of binder	Cl ⁻ percent by weight of binder	Cl ⁻ in mix water(mM /L)
Plain	0	900	0	450	0.5	0.3	169
					1.0	0.6	338
					2.0	1.2	677
FA	10	810	90		0.5	0.3	169
					1.0	0.6	338
					2.0	1.2	677
	20	720	180		0.5	0.3	169
					1.0	0.6	338
					2.0	1.2	677
	30	630	270	0.5	0.3	169	
				1.0	0.6	338	
				2.0	1.2	677	

년 세공용액량으로 산정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 세공용액 분석

플라이 애쉬로 치환한 시멘트 페이스트 세공용액의 Cl^- , OH^- 농도는 Table 4 및 Fig 1, 2와 같다.

3.1.1 세공용액의 Cl^- 농도

Table 4 및 Fig 1과 같이 플라이 애쉬로 치환한 경우 세공용액의 Cl^- 농도는 NaCl 혼입률 0.5, 1.0%일 경우 플레인 공시체와 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 즉 NaCl 혼입률이 1.0%인 경우 플라이 애쉬 치환률 0, 10, 20, 30%일 때 세공용액 중의 Cl^- 농도는 각각 120.7, 120.8, 101.1, 112.4 mM/L로 큰 차이가 없었다. 따라서 NaCl 혼입률이 낮은 경우 세공용액 Cl^- 농도 감소에 미치는 플라이 애쉬의 영향은 매우 작음을 알 수 있다. 그

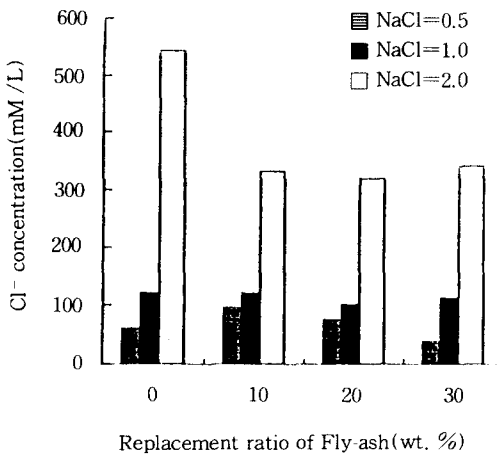


Fig. 1 Cl^- concentration in pore solutions

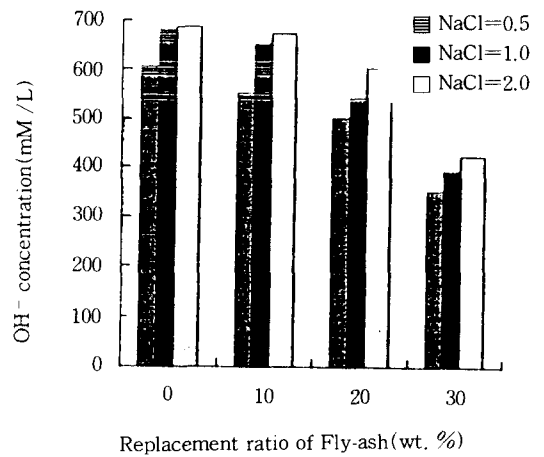


Fig. 2 OH^- concentration in pore solutions

Table 4 Analysis of pore solution from chloride-bearing specimens of different FA content

	replacement ratio (%)	NaCl addition percent by weight of binder	Cl ⁻ addition		pore solution composition			Cl ⁻ concentration in pore solution percent of Cl ⁻ concentration in mix water
			percent by weight of binder	in mix water (mM/L)	Cl ⁻ (mM/L)	OH ⁻ (mM/L)	Cl ⁻ /OH ⁻	
Plain	0	0.5	0.3	169	59.5	605	0.098	35.21
		1.0	0.6	338	120.7	680	0.178	35.71
		2.0	1.2	677	544.0	685	0.795	80.35
FA 10	10	0.5	0.3	169	94.8	550	0.172	56.09
		1.0	0.6	338	120.8	650	0.186	35.74
		2.0	1.2	677	331.2	670	0.494	48.92
FA 20	20	0.5	0.3	169	74.4	500	0.149	44.02
		1.0	0.6	338	101.1	540	0.187	29.90
		2.0	1.2	677	317.8	600	0.530	46.94
FA 30	30	0.5	0.3	169	38.9	350	0.111	23.02
		1.0	0.6	338	112.4	390	0.288	33.25
		2.0	1.2	677	339.0	420	0.807	50.08

러나 NaCl 혼입률 2.0%일 때의 세공용액 Cl^- 농도는 플라이 애쉬로 치환한 경우가 치환하지 않은 경우에 비해 크게 낮아졌다. 이는 치환률 30%, 결합재에 대한 NaCl 혼입률 2.0%의 플라이 애쉬 치환 공시체 세공용액의 Cl^- 농도가 크게 낮아진다고 보고한 Kawamura⁽⁸⁾의 연구결과와 일치하나, 본 실험의 경우에는 NaCl 2.0% 혼입시 세공용액의 Cl^- 농도가 매우 높아 Cl^- 농도 측정 detector의 측정범위를 초과하였기 때문에 여러번 희석배율을 높인 것에도 영향을 받은 것으로 사료된다.

3.1.2 세공용액의 OH^- 농도

Table 4 및 Fig 2와 같이 전반적인 세공용액의 OH^- 농도는 플라이 애쉬 치환률이 증가할수록 낮아졌으나 플라이 애쉬 치환률이 일정할 경우 NaCl 혼입률이 증가하면 OH^- 농도도 높아졌다. 즉 NaCl 혼입률이 1.0%인 경우 세공용액 중의 OH^- 농도는 플라이 애쉬 첨가량이 0, 10, 20, 30%로 증가함에 따라 680, 650, 540, 390mM/L로 감소하였으나 플라이 애쉬 치환률이 20%인 경우 NaCl 혼입률이 0.5, 1.0, 2.0%로 증가함에 따라 500, 540, 600mM/L로 증가하였다.

3.1.3 세공용액의 Cl^- / OH^-

강재의 부동태막이 파괴되어 발생하는 부식은 세공용액 중의 Cl^- 농도 뿐만아니라 OH^- 농도에 의한 Cl^- / OH^- 와 밀접한 관계가 있다. Hausmann은 세공용액의 pH를 11.6~12.33으로 한 일련의 실험을 통해 Table 5⁽⁹⁾와 같이 Cl^- / OH^- 가 0.6을 초과할 때 부동태막의 파괴에 의한 강재부식이 발생한다고 보고하였고, Gouda는 실제 콘크리트 세공용액의 pH와 근접한 PH 12.6 이상의 용액을 이용한 일련의 실험에서 Table 6⁽¹⁰⁾과 같이 강재 부동태막 파괴 Cl^- / OH^- 임계치가 0.3에 근접한다고 보고하였다. 본 연구에서는 추출한 세공용액의 pH가 모두 12.6 이상이므로 Gouda의 임계치를 적용하였다.

플라이 애쉬로 치환한 시멘트 경화체 세공용액 중의 Cl^- / OH^- 는 Table 4 및 Fig 3과 같다. Fig 3과 같이 NaCl 혼입률이 0.5, 1.0%인 경우 세공용액 중의 Cl^- / OH^- 는 플라이 애쉬를 첨가하였을 때가 첨가하지 않았을 때보다 약간 높음을 알 수

있다. 이는 전항에서 고찰한 바와 같이 플라이 애쉬 첨가가 세공용액 중의 Cl^- 농도 저하에는 큰 영향을 주지 못하는데 반해 OH^- 농도를 감소시킨 결과이다. 이 경우 세공용액 중의 Cl^- / OH^- 는 강재부식 임계치인 0.3을 초과하지는 않았으나 염화물이 해사 등을 통해 배합시 콘크리트내 유입될 경우 플라이 애쉬 치환이 콘크리트내 철근부식 요인중의 하나인 Cl^- / OH^- 를 감소시키는데 효과적이지 못함을 나타내고 있다.

Table 5 Data on corrosion threshold for mild steel in alkaline solutions containing NaCl with free Oxygen⁽⁹⁾

source of alkalinity	pH	NaCl (M /L)	potential to sce(mV)	Cl^- / OH^- ratio
NaOH	11.60	0.002	-59	0.0
	11.60	0.003	-156	0.75
	11.60	0.005	-17	-
Ca(OH) ₂ saturated	12.40	0.020	-144	0.61
	12.38	0.025	-106	0.79
	12.37	0.030	-181	0.98
	12.33	0.040	-223	1.08

Table 6 Critical Cl^- / OH^- ratios for onset of depassivation calculated from data of Gouda⁽¹⁰⁾

Point	pH level	Estimated of Cl^- / OH^- ratio
1	11.8	0.57
2	12.1	0.48
3	12.6	0.29
4	13.0	0.27
5	13.3	0.30
6	13.95	0.09

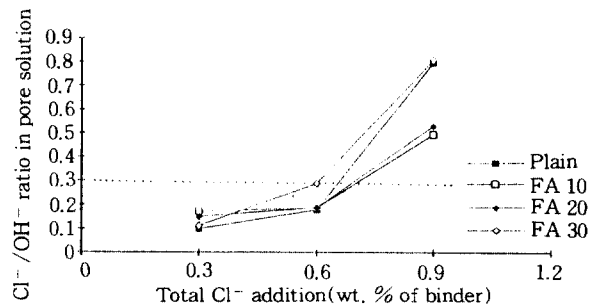


Fig. 3 Cl^- / OH^- ratio for various replacement ratio of fly ash in pore solutions

3.1.4 X선 회절에 의한 프리델씨염량 측정

X선회절은 플라이 애쉬 치환률이 각기 다른 시멘트 페이스트 공시체 중 염화물 혼입률 1%에 대

해 실시하였으며 그 결과는 Table 7 및 Fig 4와 같다. Table 7 및 Fig 4에서와 같이 플라이 애쉬 치환에 따른 프리델씨염 생성량은 치환하지 않을 경우와 거의 같음을 알 수 있다. 즉 플라이 애쉬 치환이 프리델씨염의 생성에 의한 Cl^- 고정화량의 증가에 미치는 영향을 거의 없음을 알 수 있다.

Table 7 Peak ratio for friedel's salt peak versus ZnO peak

	replacement ratio (%)	Peak at $d=7.9\text{\AA}$	Peak at $d=2.474\text{\AA}$	Peak ratio of $7.9\text{\AA}/2.474\text{\AA}$
Plain	0	53	257	0.21
FA 10	10	49	235	0.21
FA 20	20	47	233	0.20
FA 30	30	44	220	0.20

3.1.5 플라이 애쉬에 의한 염화물 고정화량

Table 4 및 Fig 1에서의 Cl^- 농도는 세공용액 추출시의 시멘트 경화체 내 세공용액의 Cl^- 농도만을 나타낸 것으로 수화반응 과정에서 화학적 결합수로 소모되어 감소한 세공용액량이 고려되지 않았기 때문에 이를 기준으로 염화물 고정화량을 산정하거나 평가하는 것은 적절하지 못하다. 따라서 시멘트 경화체 내 염화물 고정화량의 산정을 위해서는 Table 4에서와 같이 혼합수의 Cl^- 농도와 추출한 세공용액 Cl^- 농도와의 직접적인 비교보다는 수화과정에서 소비되어 감소한 수분량을 고려하여 세공용액 중의 Cl^- 농도를 평가하여야

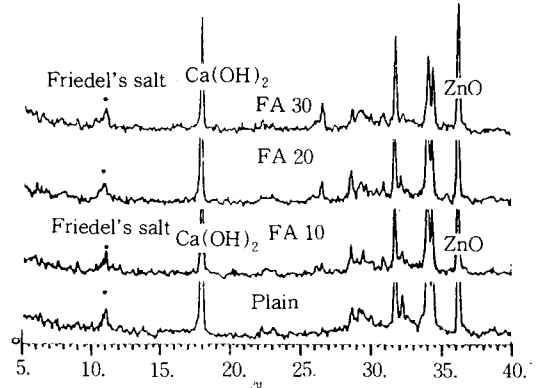


Fig. 4 Portion of X-ray diffraction traces for replace with fly ash

한다.⁽¹¹⁾ 수화반응 이후 남은 세공용액량은 세공용액 추출용과 동일배합의 공기체를 밀봉양생하여 세공용액 추출시 105°C의 건조로 내에서 항량이 될 때까지 건조시켜 건조전후의 중량변화를 측정하여 시멘트 중량에 대한 비율로 산정하였으며 그 결과는 Table 8의 4결과 같다.

세공용액 추출시 까지의 수화과정에서 시멘트 화합물과 반응하지 못한 세공용액에 용해되어 있는 염화물이온은 시멘트 경화체내에 고정화되지 않은 자유이온으로 추정할 수 있으며, 증발수량으로 산정한 세공용액량을 기준으로 하여 세공용액에 용해된 염화물량을 배합시 혼합수에 용해한 총

Table 8 Percentage of evaporable water by weight of cement & bound, unbound chlorides

	replacement ratio of fly ash by weight of cement	Cl^- addition, percent by weight of cement	evaporable water, percent by weight of binder	unbound Cl^- , percent by weight of Cl^- addition	unbound Cl^- , percent by weight of cement	bound Cl^- , percent by weight of cement	bound Cl^- , percent by weight of Cl^- addition
Plain	0	0.3	29.8	20.9	0.063	0.237	79.1
		0.6	30.5	21.8	0.131	0.469	78.2
		1.2	29.6	24.4	0.293	0.907	75.6
FA 10	10	0.3	30.3	33.9	0.102	0.198	66.0
		0.6	30.0	21.4	0.129	0.471	78.6
		1.2	31.8	31.2	0.374	0.826	68.8
FA 20	20	0.3	32.0	28.1	0.084	0.216	72.0
		0.6	31.9	19.0	0.114	0.486	81.0
		1.2	31.6	29.7	0.357	0.843	70.3
FA 30	30	0.3	31.3	14.4	0.043	0.257	85.6
		0.6	30.8	20.4	0.123	0.477	79.6
		1.2	30.5	30.6	0.036	0.833	69.4

염화물량에 대한 비율로 나타낸 것이 Table 8의 5열이다. 즉 배합시의 물결합재비는 50%였으나 수화과정에서 감소하여 추출시의 물결합재비가 Table 8의 4열이므로 이를 기준으로 하여 Table 8의 7열과 같이 고정화되지 않은 염화물량을 산정한 것이며, 6열과 7열은 5열을 기준으로 산정한 것이다. Table 8의 5열과 같이 플라이 애쉬 첨가에 의한 Cl^- 의 고정화량은 큰 차가 없음을 알 수 있다. 즉 NaCl 혼입률 0.6% 경우 플라이 애쉬 치환률 0, 10, 20, 30%의 시멘트 중량에 대한 Cl^- 의 고정화량이 각각 0.469, 0.471, 0.486, 0.477%로 거의 같아 플라이 애쉬의 첨가가 Cl^- 의 고정화량의 증가에 효과가 없음을 나타내고 있다.

4. 결 론

1. 세공용액의 Cl^- 농도는 NaCl 혼입률이 적을 경우(NaCl 혼입률 0.5, 1.0%) 플라이 애쉬 치환률에 따른 감소율이 크지 않았으나, OH^- 농도는 플라이 애쉬 치환률이 증가할 수록 Cl^- 농도에 비해 감소율이 더 커졌다.

2. 플라이 애쉬로 치환시 세공용액의 Cl^- 농도 감소율에 비해 OH^- 농도 감소율이 더 크게 나타나 강재의 부식과 밀접한 세공용액의 Cl^-/OH^- 는 NaCl 혼입률 0.5, 1.0%의 경우 치환하지 않았을 때보다 높았다. 그러나 강재부식 임계치인 0.3을 초과하지는 않았다.

3. 플라이 애쉬 치환시 시멘트 경화체내 프리델씨염 생성량은 치환률에 관계없이 치환하지 않았을 때와 동일하였다.

4. 증발수량측정으로 산정한 Cl^- 고정화량은 플라이 애쉬 치환에 관계없이 거의 일정하였다.

이상에서와 같이 플라이 애쉬의 치환이 시멘트 경화체내 철근부식에 관계하는 Cl^-/OH^- 의 감소와 프리델씨염 생성 등에 의한 Cl^- 고정화량 증가에 미치는 영향은 거의 없는 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. S. Nagataki, N. Otsuki, T. H. Wee, K. Nakashita, "Condensation of chloride ion in hardened cement matrix materials and on embedded steel bars" ACI Materials Journal,

Vol. 90, No. 4, July-August 1993, pp. 323-332.
 2. 田中良樹, 藤原 捻, "外部からの鹽化物侵入の経路" 콘크리트工學, Vol. 25, No. 11, 1987, pp. 44-48.
 3. P. Longuet, L. Burglen, A. Zelwer, "La phase liquide du ciment hydrate, revue des materiaux du constructions et des travaux publics" Cements et Betons, Vol. 676, 1973, pp. 35-41.
 4. S. Diamond, R. S. Barneback, "Expression and analysis of pore fluids from hardened cement pastes and mortars," Cement and Concrete Research, Vol. 11, No. 2, 1981, pp. 279-286.
 5. C. L. Page, Vennessland, "Pore solution composition and chloride binding capacity of silica-fume cement pastes" Materials and Structures, Vol. 16, No. 91, 1983, pp. 19-25.
 6. 소승영, 소양섭, "염화물 고정화와 침투저항성에 미치는 실리카흙의 영향" 대한건축학회논문집, Vol. 11, No. 1, 1995, pp. 175-182
 7. 소승영, 박홍신, 소양섭, "C3A 함유량이 세공용액 Cl^- 농도에 미치는 영향" 콘크리트학회지, Vol. 7, No. 1, 1995, pp. 89-96
 8. Kawamura, M., "Effects of a Flyash on Pore Solution Composition in calcium and Sodium Chloride-Bearing Mortars." Cement and Concrete Research, Vol. 18, No. 5, 1988, pp. 763-773.
 9. Hausmann, D. A., "Steel corrosion in concrete : How does it occur?" Materials Protection, Vol. 6, No. 11, 1967, pp. 19-23.
 10. Gouda, V. K., "Corrosion and corrosion inhibition of reinforcing steel : I. Immersion in alkaline solution" British Corrosion Journal, Vol. 5, Sept. 1970, pp. 198-203.
 11. Rasheeduzzafar, S. Ehtesham Hussain, S. S. Al-Saadoun, "Effect of tricalcium aluminate content of cement on chloride binding and corrosion of reinforcing steel in concrete" ACI Materials Journal, Vol. 89, No. 1, January-February 1992, pp. 3-11.