제 1 장　연구개발과제 개요

제 1 절 연구개발의 목적 및 필요성

무도장 내후성강 교량은 철을 원재료로 하여 부식저항성이 높은 니켈, 크롬, 카파 등을 미량 합금한 무도장 내후성 강재를 적용한 교량으로, 자연 발생한 녹층의 안정화로 더 이상 부식이 진전되지 않는 무도장 내후성 강재의 특징을 활용한 것이다. 이는 유지 관리비용의 절감을 가능케 하고, 도장작업을 통해 생기는 환경오염문제를 저감시키는 장점이 있어 선진국에서 다수 시공되었으며, 국내에서도 이미 19개의 무도장 내후성강 교량이 있으며, 향후, 상당한 교량이 무도장 내후성 강재로 건설될 것으로 기대된다.

하지만, 무도장 내후성 교량에서 녹의 안정화 과정이 진행되지 않을 경우, 도장이 필요 없는 장점은 사라지고 보수도장을 실시해야 하는 단점이 있다. 미국의 경우, 건조지역에서 약 5,000개, 일본은 교량정비가 어려운 산악지역에 약 1,500개의 무도장 교량을 건설하면서 각각의 고유 설계지침, 특히, 방식설계 지침을 갖추고 있다. 그러나, 국내에서는 결로의 발생, 우수의 영향 등 녹의 안정화 과정에 문제를 갖고 있는 밀폐형 Box girder 구조의 무도장 내후성강 교량에 대해서도 어떠한 지침이 없이 설계 및 시공이 이뤄지고 있다. 밀폐된 Box girder 구조의 무도장 내후성 강교량은 국외에는 잘 적용하지 않는 구조로 Box girder 내부면 상부 plate, 외부 체수면, Box girder 간 splice 연결부 및 내부 용접부에 녹의 안정화로 생기는 부동태 피막(passivation film)의 형성이 되지 않아 부식에 취약한 구조를 갖고 있다.

따라서, 본 연구에서는 현재 국내의 무도장 내후성강 교량의 부식에 대한 문제점을 확인하고, 국내 실정에 적합한 무도장 내후성강 교량의 부식을 억제하는 방식 기술을 개발하고, 개발된 방식 기술을 검증하여, 이를 적용할 수 있는 방식설계지침(안)과 방식유지관리지침(안)을 개발하여 국내환경 대응형 무도장 내후성강 교량의 설계 및 유지관리에 이바지하고자 한다.

제 2 절 연구개발의 내용 및 연차별 연구목표

본 과제는 다음의 단계로 추진하여, (1) 국내 무도장 내후성강 교량의 문제점에 대처할 수 있는 관련 기술 자료를 수집, 그 구성요소에 대한 분석을 통해, 기존 및 신설 교량에 적용할 수 있는 방식기술을 도출하고, (2) 개발된 기술을 국내 공인 분석기관에 의뢰/평가를 통해 기술을 인정받아 보완사항을 개선, 실용 기술로 만들며

(3) 이에 따른 방식설계 기준 및 유지관리 지침 개발을 통해 이의 적용에 대한 근간을 제공하고자 한다. 이에 따른 연차별 연구목표 및 주요 내용은 <표 1>과 같다.

<표 1> 연차별 연구목표 및 주요 연구내용

연 차	연구목표	주요 연구내용
1차년도	▪ 무도장 내후성 강교량의 방식기술 자료수집 및 개념설계를 통한 활용방안 도출	▪ 기존 국내외 방식기술 관련 자료수집 ▪ 방식기술 주요 구성요소 분석 ▪ 국내외 우수사례 수집 및 벤치마킹 ▪ 방식기술 활용방안 분석 ▪ 방식기술 활용방안 도출
	▪ 무도장 내후성 강교량의 부식특성파악 및 부식억제제 성능평가 기법 개발	▪ 기존 부식억제제 검토 ▪ 무도장 교량의 부동태화 기능분석 ▪ 무도장 내후성강의 내후성 분석 ▪ 부식 취약부의 부식 매커니즘 분석 ▪ 기존 교량에 대한 부식특성 조사/분석 ▪ 부식억제제 성능평가 기법 개발
2차년도	▪ 수용성 및 기화성 부식억제제 개발	▪ 기존 국내외 방식기법 확인 ▪ 방식성능 실험을 통한 분석/평가 ▪ 최적성능의 수용성 부식억제제 및 방식기법 개발
	▪ 희생양극 실링재 및 처리방법 개발	▪ 기존 국내외 방식기법 확인 ▪ 방식성능 실험을 통한 분석/평가 ▪ 최적성능의 희생양극 실링재 및 처리방법 개발
	▪ 방식설계 및 유지관리 현장 적용을 위한 필요성능 조사	▪ 방식 선진국의 방식설계 및 유지관리 지침분석 ▪ 방식 요구사항 조사 및 분석 ▪ 방식설계 및 유지관리지침 개념설계
	▪ Mock-up test	▪ 개발된 부식억제제를 적용한 시험체 제작
3차년도	▪ Mock-up test	▪ 시험체 분석/평가 ▪ 검증된 최적의 부식억제제 개발
	▪ 방식설계지침(안) 개발	▪ 부식억제제 적용을 위한 방식설계지침 제안 ▪ 기존 방식설계지침 분석/평가 ▪ 방식설계지침(안) 개발
	▪ 방식유지관리지침(안) 개발	▪ 부식억제제 적용을 위한 방식유지관리지침 제안 ▪ 기존 방식유지관리지침 분석/평가 ▪ 방식유지관리지침(안) 개발
	▪ 방식설계 및 유지관리지침 제도적 적용	▪ 방식설계 및 유지관리지침 제도적 적용 방법 모색 ▪ 방식설계 및 유지관리지침 제도적 적용

제 3 절 국내외 관련기술 및 산업동향

1. 국내 기술 및 산업동향

국내에선 포항제철이 1991년도 내후성강재를 생산하기 시작하면서 교량에 처음 적용하기 시작 하였다. 즉 1992년도에는 국내 최초의 무도장 내후성강 교량인 마정육교를 경기도 파주에 건설한 이후, 현재까지 국내에서 건설되었거나 건설 중인 무도장 내후성강 교량은 마정육교를 포함, 총 19개의 교량과 육교 등이 있다. 그리고 <표 2>에서 보는 바와 같이 주로 남한강 유역 상수원 보호구역에 많은 무도장 내후성강 교량이 건설된 것을 알 수 있다. 이것은 무도장 내후성강 교량의 장점 중에서 환경 보호적 측면을 강하게 고려한 결과로 볼 수 있다.

<표 2> 국내 무도장 내후성강 교량 현황

교량명	위치	교폭(m)	교량 연장(m)
마정육교	경기도 파주군	46	190
지하철고가교	경기도 성남시	32	40
용담대교	경기도 양평군	11	2,380
복포 과선교	경기도 양평군	30	150
신양수대교	경기도 남양주군	20	1,610
봉안교	경기도 양평군	20	750
팔당대교	경기도 남양주군	20	450
봉안교	충북 청주시 분평동	20	150
팔당육교	전남 보성군 보성읍	20	300
용평교	전남 광양시 성황동	12	1,320
정산교	강원 춘천시 사복면	11	280
오월교	강원 춘천시 사복면	11	123
풍원교	경북 예천군	12	600
수성교	대구광역시 수성구	51	120
갈월교	강원도 춘천시	11	100
오탄교	강원도 춘천시	11	123
보성강교	전라남도 순천시	11	360
서상1교	강원도 춘천시	6	1,029

아직까지 국내의 경우는 외국에 비해 무도장 내후성 강교량 건설이 미비하다고 할 수 있으나, 무도장 내후성 강재의 장점에 비춰, 향후, 미국이나 일본 등과 같이 그 건설이 상당히 증가할 것으로 예상된다. <표 3>과 <표 4>는 국내 무도장 교량과 관련하여 조사한 논문 및 발표자료와 부식억제제 특허분석 자료이다.

<표 3>~<표 4>에서 보듯, 국내 무도장 내후성 강재에 대한 연구는 기초적인 부식에 대한 분석을 중심으로 이뤄지고 있고, 특허의 경우 주로 유류탱크 및 위험물 저장탱크와 수도 배관의 부식방지를 위한 기술에 집중되어 있다.

<표 3> 국내 무도장 교량 논문 및 발표자료

번호	논문명	저자명
1	교량용 내후성강 HSB500W 및 HSB600W의 개발(Development of High-Performance Steel for Bridges, HSB500W and HSB600W)	성택용 윤태양 이종관 박용명
2	내후성 교량의 습윤시간 및 실교량에서의 평가연구 (The Guideline and the Estimation of calculated time of wetness for weathering steel brides)	성택용 윤태양 박용명
3	무도장 교량에 사용되는 내후성강재의 부식 및 피로거동에 미치는 산성안개의 영향 (Effect of Acid Fog on Rust Formation and Fatigue Behavior of Weathering Steel Used in Un-Coated Bridge)	김민건
4	무도장 내후성 강교량의 Box girder 내부볼트 연결부에 대한 외부전원식 전기방식효과에 관한 연구 (A study on the effect of external electric type corrosion resistance for the bolt connection in weathering steel box girders)	박용걸 김헌태 백찬호 최정열
5	무도장 내후성강의 장기 내식성 및 그 현장즉시 측정법(long-term corrosion-resistance of an uncoated weathering steel and its on-line and in-situ measurements)	박정렬 김규영
6	무도장(無塗裝)내후성강(耐後性綱)교량의 경제성 분석과 방식대책	이의호
7	부식촉진 실험을 이용한 강교용 무도장 강재의 부식 내구성 평가(corrosion durability evaluation uncoated structural steel using accelerated exposure tests)	김인태 Itho-yoshito

<표 4> 국내 부식억제제 관련 특허 분석

특허명	출원/등록	출원인	출원일자
부식억제제	출원	(주)아이티시에스	2007.12.03
도포형 피코상 수용성 규산이온계 부식억제제(피더블유에스아이)와 무기 피막 보호재 도포에 의한 강철재의 부식 방지 공법	등록	이제현	2003.11.17
내부식성 및 내지문성이 우수한 무크롬 유/무기 졸-겔금속 코팅제 및 그 제조방법	등록	한국화학연구원	2005.5.19
녹 제거제 및 녹 제거 방법	출원	(주)삼녹	2011.05.17
표면 전처리 후 일시 방청을 위한 고 도장상응성 방청제	등록	(주)삼성중공업	2005.10.10
용사 코팅용 아연-알루미늄-지르코늄 합금선재	등록	(주)알코마	2010.03.30

2. 국외 기술 및 산업동향

미국의 내후성 강재 적용 역사는 주로 텍사스와 같이 건조지역에 건축물, 송전철탑의 건설로 성공을 거두고, 1964년 MIC-DOT가 Detroit(Eight Mile Road가 U.S.Route 10을 위치)에서 4개의 무도장 내후성강 교량이 건설되는 것을 시작으로 Iowa, Ohio 및 NJTP에서도 내후성강 교량을 건설하고 있다. 그 이후, 1980년까지 무도장 내후성강의 사용량은 계속적으로 증가하여 강교량의 총 강재사용중량 대비 내후성강 교가 약 12%를 점유하였으나 미시간 주는 디트로이트에서 부식손상의 발생을 계기로 고속도로 프로젝트에서 무도장 내후성강 교량의 적용을 완전히 중지시켰다. 그리고 AISI가 "Task Group on Weathering Steel Bridges"을 조직하여 각종 조사, 검토를 실시하고 또 The National Cooperative Highway Research Program(NCHRP)로 부터 그 성과가 NCHRP 보고서로 출판하면서부터 1987년에는 10%까지 감소한 사용량이 그 후 점차 증가하고 1989년에는 약 15%까지 도달하였다. 그리고 1989년에는 FHWA가 무도장 내후성강 교량의 적용범위, 설계상의 유의점, 유지관리에 관한 지침을 제시하는 "Technical Advisory T 5140.22 Uncoated Weathering steel In Structures가 출판되고 내후성강의 적용이 일반화되고 있다. 또한, 1990년에는 미시간 주에서 무도장 내후성강 교량 건설금지도 해제되었으며 현재는 그 적용량이 전체 강교량의 45%까지 도달하고 있다.

또한, 국내와 부식환경이 유사한 일본은 1955년도에 내후성강을 개발하여 1956년경부터 교량의 유지관리가 어려운 산악지역의 철도교량으로 채택하기 시작하여 교량가설지점의 환경이 좋으면 충분히 채용될 수 있다는 결론을 얻고부터, 1975년부터 공공 도로교에 적용하여 유지관리비의 절감을 도모하였다. 이후, 오일쇼크 등의 사회 상황에 따라 건설경비 및 유지관리비의 삭감 등을 고려하여 무도장 내후성강 교량의 건설이 증대하였으며, 일본공업규격에 내후성 강재를 규정한 것을 계기로 무도장 내후성강 교량의 채택은 비약적으로 증가하기 시작하여 1988년도에는 일본 최초의 무도장 내후성강 현수교와 사장교를 건설하기에 이르렀다. 그리하여 1989년 현재, 사용된 내후성강의 누계 실적이 10만톤을 초과하였고, 1992년도 한해 무도장 내후성강 교량 수주실적은 전체 강교량의 4.9%에 이르렀다. 1997년 현재 일본 전국에는 약 1,500여 개의 무도장 내후성강 교량이 건설되어 사용 중에 있다.

특히, 일본에서는 산간부를 중심으로 미관보다 기능을 중시하는 구조물에 무도장 내후성강 교량이 적극 권장되고 있으며, 내후성강을 무도장 사용할 때 발생하는 약점인 초기 외관 및 녹물 유출로 인한 주변 구조물 오염 등의 문제를 해결하기 위해 도심지 등과 같이 외관을 중시하는 지역에 대해서는 내후성 강재에 "녹안정화처

리”라고 하는 특수 처리를 실시하여 사용하는 등의 다양한 방법을 개발, 적용하는 등 내후성강의 적용이 활발히 이루어지고 있다. 최근에는 내후성 강재의 장점을 더욱 높히기 위해 해안지역에서 적용가능한 내후성강을 개발하고 녹안정화에 걸리는 시간을 단축시키기 위한 특수도료도 개발하는 등 내후성강의 적용 영역을 확대 구축하는데 많은 노력을 기울이고 있다.

다른 국가의 경우, 1969년부터 독일은 무도장 내후성강을 사용하였고, 1972년도에는 영국에서 사용되기 시작하였다. 이들 두 나라 외에 현재까지 무도장 내후성강 교량을 건설하고 있거나 건설되어 사용 중인 국가로는 핀란드, 네덜란드, 이탈리아, 스위스, 스페인, 캐나다, 브라질과 중동 국가 등이 있다. 특히, 캐나다는 전체 신규발주 교량 중 내후성강 교량이 차지하는 비중이 90%에 이르는 것으로 알려져 있다.

<표 5>는 국외의 내후성 강재 및 이를 사용한 교량에 대한 주요 자료를 정리한 것으로 무도장 내후성강 교량 관련 방식공법의 연구가 활발히 진행되고 있음을 보여준다.

<표 5> 국외 무도장 내후성강 관련 논문 및 발표자료

번호	논문명	저자명
1	무도장 내후성 강교량 해외 실태 조사(1) (inbverstigation of weathering steel bridges od USA and japan)	성택용,박용명,경갑수,길홍배
2	무도장 내후성 강교량 해외 실태 조사(2) (inbverstigation of weathering steel bridges od USA and japan)	성택용,박용명,경갑수,길홍배
3	내후성강	Tsuneyasu-watanabe
4	스테인레스강, 내후성강 및 탄소강의 대기 폭로시험	Tetsuji ito, Toshiro Fukushima
5	방청방식용어해설[내후성강]	Masato yamashita, Hideaki miyuki, Yasushi matsuda, Hiroo nagano, Toshihei Misawa
6	20년이 지난 무도장 내후성강재 해상 교량의 녹 안정화 상황	Yoshikazu saito, isamu kano
7	내후성 강재를 사용한 대형 모델 철탑에 의한 폭로 시험 결과	Kazuhiro masuda, kotaro yoshida, Hiritishi yamagishi, Shinzaburou takao
8	내후성강 안정 부식층 형성에 대한 새로운 모델	Toshiyasu nishimura, toshiaki kodama
9	내후성강의 보호성 녹층 생성 촉진 처리 기술 개발	Tsuyishi matsumoto, Masanori nagai
10	내후성강 무도장 교량 안정 부식 평가 방법의 검토	Hiroaki gotoh, tadatsugu gotoh, tsutomu iwami, makoto saito, Masaki fujishiro, susumu moriya
11	내후성강 음용부의 부식과 방식법에 관한 조사	Masanobu akanuma,Naoki katayama, Hiroyoki tanaka,seiichi kuroda
12	Ni계 고내후성강의 개발 및 고염분비례 환경에서의 적용	masahiro takemura, sakae fujita, shinichi suzuki, Kazuyuki matsui
13	열역학계산을 이용한 신내후성강의 내식 지침 제시	Hirosumi kishikawa, hideaki miyuki, Kazuyuki kashima, Mitsuaki kamiya, shuichi hara
14	도장내후성강의 방식성 평가	Hiroshi fujiwara, Toshihiko nagatani, Teruzo sugano
15	내후성강재의 도장에 의한 보수방법 검토(1)	Hiroaki goto,susumu moriyayoshimi naitoh, Motohiro yamamoto,masaki fijishiro, makoto saito
16	내후성강재의 도장에 의한 보수방법 검토(2)	Hiroaki goto,susumu moriyayoshimi naitoh, Motohiro yamamoto,masaki fijishiro, makoto saito
17	기설계된 내후성 강교량의 보수를 목적으로 한 방식 용사 기술	Kenichi akamine, Takeshi takagaki
18	강교방식공의 보수방법에 관한 검토 - 이상부식한 내후성 강재의 소지 조정에 대하여	yoshimi naitoh, Susumo moriya, Makoto saito, Hiroaki gotou, Yoshiyuki iwase, Atsumi imai, Masaki fujishiro
19	고내후성 강재의 철도 교량의 적용성 평가	Ichiro sugimoto, kenji kita

제 4 절 연구개발과제의 중요성

국내 무도장 내후성강 교량의 성능 향상을 위한 연구과제 및 특허는 <표 6>~<표 7>과 같이 주로 내후성강의 제조를 주제로 한 연구로, 본 연구개발 기술은 기존 무도장 내후성강을 사용한 교량의 설계 및 유지관리를 위한 방식기술개발 연구로 구별된다.

<표 6> 기존의 국내 무도장 내후성강 연구과제 현황

부처명	사업명	과제명
건설교통부	건설핵심기술연구개발사업	교량설계핵심기술연구-교량 해석 및 설계 선진화
과학기술부	국가지정연구실사업	고성능 강재를 이용한 강교량 설계기술 개발
산업자원부	중기거점기술개발사업	세립형 고강도 구조용강을 이용한 강구조물 평가 및 설계기술개발
산업자원부	중기거점기술개발사업	500MPa급 내후성강 제조기술개발
교육인적자원부	기초과학학술연구조성	상수원보호지역에 건설된 무도장교량의 부식 및 피로파괴특성에 미치는 산성안개의 영향
과학기술부	국가지정연구실사업	고성능 강재를 이용한 강교량 설계기술 개발
교육과학기술부	일반연구자지원	강교량의 지능형 센서기반 차세대 유지관리 솔루션 개발
건설교통부	건설핵심기술연구개발사업	신판교체 보수용접에 의한 공종중 강교량의 보수보강 공법의 개발
건설교통부	건설기반기술혁신	강교량의 최적설계와 경제적 유지관리를 위한 Life cycle cost 분석 기법 및 시스템 개발
건설교통부	건설핵심기술연구개발사업	전기화학적 원리를 이용한 구조물(배수관, 가스관 등)의 부식방지 시스템 개발
건설교통부	산학연공동연구	RC구조물 내구성 유지관리를 위한 비파괴/실시간 철근부식진단 system개발
중소기업청	산학연공동기술개발	LPG Tank 내부 부식방지 기술개발
산업자원부	지역혁신인력양성	부산지역 해상 강교량의 내구성 향상 및 설계/시공 기술개발을 위한 인력양성사업

<표 7> 기존의 국내 무도장 내후성강 특허 등록 현황

특허 등록 번호	발명의 명칭	출원인
10-2002-0085757	▪ 인장강도 50㎏ f /㎟급 해안 내후성 강의 제조방법	(주)포스코
10-1998-0062072	▪ 무도장 내후성강의 제조방법	(주)포스코
10-2001-0085549	▪ 해안용 내후성강 제조방법	(주)포스코
10-1998-0056674	▪ 고내후성강제조용몰드플럭스	(주)포스코
10-1993-0014766	▪ 인장강도 80kg f/㎟급 무도장 내후성강의 제조방법	(재)포항산업과학연구원
10-1991-0025122	▪ 내후성강재의 응력부식균열 감수성의 측정방법	(재)포항산업과학연구원
10-1999-0047907	▪ 냉연 내후성강의 주조방법	(주)포스코
10-1999-0065112	▪ 내후성강용 방청피막 도료	(재)포항산업과학연구원
10-1999-0000229	▪ 내후성이 뛰어난 강재, 그 제조방법 및 내후성 안정녹의 강재표	제이에프이 스틸 가부시키가이샤
10-2009-0026035	▪ 고강도 내후성강 및 그 제조방법	현대제철 주식회사

특히, 국내 무도장 내후성강 교량은 Box girder형 구조로 건설되어 일체의 방식도장을 하지 않는 상황으로, 국외의 경우 밀폐 Box girder형 무도장 내후성강 교량은 찾아보기 힘든 구조이다 -미국의 경우 Box girder 무도장 내후성강 교량을 제한하고 있고, 일본의 경우 내부의 부식 취약부를 고려해 방식도장의 설계지침을 갖고 있다.

제 2 장 연구개발 수행 내용 및 결과

제 1 절 연구개발 수행 내용

본 연구인 국내 무도장 교량의 국내 환경 대응형 방식기술 개발을 통한 방식 기준 및 유지관리 지침 개발은 각 연차별/기관별로 <표 8>에 명시된 주요 연구내용을 설정하여, 각 기관의 유기적인 협력 속에 수행하였다.

<표 8> 기관별 연차별 주요 연구내용

구 분	주관연구기관 한국재난안전기술원	공동연구기관 한국건설생활환경시험연구원	공동연구기관 한국구조물안전원
1차 (2012.05 ~ 2012.12)	○국내외 무도장교량 및 부식억제제에 대한 연구 사례조사 및 관련자료 수집 ○부식억제제에 대한 국내외 제품 수집 ○국내 무도장교량의 환경에 대한 부식억제제 필요성능 도출	○부식 성능평가에 대한 국내외 자료 수집 ○부식억제제 목표성능 설정 ○부식성능평가 방법 개발 ○기존 부식억제제 성능평가 및 활용방안 도출(Ⅰ)	○국내 기존 교량에 대한 부식환경 조사/분석 ○부식 취약부의 부식 메커니즘 분석 ○Mock-up 시험체 설계
2차 (2013.01 ~ 2014.01)	○부식억제제 및 실링재 성능실험 ○부식억제제 및 실링재 측정결과 분석/평가 ○최적성능의 부식억제제 및 실링재 개발 ○기존 교량에 현장적용 실험	○기존 부식억제제 성능평가 및 활용방안 도출(Ⅱ) ○개발된 부식억제제 성능 비교평가 - 방식성 및 친환경성 ○부식촉진환경Mock-up test	○Mock-up 시험체 제작 ○기존 국내외 방식기법과 방식 설계 및 유지관리 지침 조사/분석 ○기존 교량에 현장적용 실험
3차 (2014.01 ~ 2015.05)	○현장 적용 문제점 및 개선 방안 도출 ○제도적 적용 검토 ○방식설계지침 분석 및 제안 ○방식유지관리지침 분석 및 제안	○Mock-up test ○방식성능평가 결과도출 ○현장 적용 문제점 및 개선 방안 도출	○방식설계지침 분석 및 제안 ○방식유지관리지침 분석 및 제안

<표 8>에 명시된 연차별/기관별 주요 연구 내용은 <표 9>의 일정에 따라 진행되었으며, 각 기관별로 <표 10>~<표 12>의 세부 연구 내용을 수행하였다.

<표 9> 연도별 주요 일정

연차	연구목표	연구내용	추 진 일 정(월별)											
			1월	2월	3월	4월	5월	6월	7월	8월	9월	10월	11월	12월
1차	무도장 교량 방식기술 활용방안 도출	기존 국내외 연구사례 분석					■	■	■	■				
		방식기술 활용방안 분석							■	■				
		방식기술 활용방안 도출								■	■			
	무도장 교량의 부식특성 파악	무도장 강판의 부동태화 기능분석									■	■		
		무도장 강판의 내수성 분석										■	■	■
		부식 취약부의 부식 매커니즘 분석											■	■
		기존 교량에 대한 부식특성 조사/분석					■	■	■	■	■	■	■	■
2차	수용성 부식억제제 및 방식기법 개발	기존 국내외 방식기법 확인	■	■	■	■								
		방식성능 실험을 통한 분석/평가				■	■	■	■	■	■	■	■	
		최적성능의 수용성 부식억제제 및 방식기법 개발											■	■
	희생양극 실링재 및 처리방법 개발	기존 국내외 방식기법 확인	■	■	■	■								
		방식성능 실험을 통한 분석/평가				■	■	■	■	■	■	■	■	
		최적성능의 수용성 부식억제제 및 방식기법 개발											■	■
3차	Mock-up test	개발된 부식억제제를 적용한 시험체 제작	■	■	■	■	■							
		검증된 최적의 부식억제제 적용					■	■						
		시험체 분석/평가							■	■	■	■	■	■
	방식설계지침(안) 개발	부식억제제 적용을 위한 방식설계지침 가이드라인 구성	■	■	■									
		기존 방식설계지침 분석/평가				■	■	■	■	■				
		방식설계지침(안) 개발									■	■	■	■
	방식유지관리지침(안) 개발	부식억제제 적용을 위한 방식유지관리지침 가이드라인	■	■	■									
		기존 방식설계지침 분석/평가				■	■	■	■	■				
		방식유지관리지침(안) 개발									■	■	■	■
3차 년도 추가	제도적적용	적용을 위한 제도 및 정책 모색	■	■										
	최종보고서 작성	최종보고서 작성			■	■								

<표 10> 1차년도 세부 연구 내용 및 방법

일련번호	연구내용	세부 내용 및 방법	수행기간(주)	해당기관
1	국내외 무도장교량 및 부식억제제 관련 자료 수집 및 분석	국내외 관련 학회, 업체, 기관 연구소 등을 통한 논문, 특허, 자료 등의 내용을 방문 또는 검색 수집.	8	참여기관
2	무도장 내후성강 교량 부식억제제 개발 추진 계획 정리 작성	상기 자료수집과 더불어 향후 과제 추진 관련 진행 내용 정리 →구체일정수립→분담계획 등 작성함. -과제 추진 일정 -과제 일정에 따른 분담 등	4	한국재난안전기술원
3	국내 기존교량에 대한 부식특성 현장 조사/분석	국내 기존교량에 대해 부식 환경 및 특성을 조사하여 문제점을 파악한다.	52	한국구조물안전원
4	부식억제제 목표성능 설정	부식 성능평가에 대한 자료수집을 토대로 부식억제제의 목표성능을 설정한다.	8	한국건설생활환경시험연구원
5	기존 부식억제제 제품현황 수집	현재 국내외에 사용되고 있는 부식억제제의 제품을 수집한다.	8	한국재난안전기술원
6	부식억제제의 제조기술 검토(Ⅰ) 방식성능을 향상시키기 위한 메커니즘 검토	국내외 유통 부식억제제의 기초물성 평가, 방식성능 간이 평가를 실시하여 국내외 제품의 품질 수준을 평가하고 개발 제품의 목표성능 검토 실시.	30	한국건설생활환경시험연구원
7	부식 취약부의 부식 메커니즘 분석	국내 기존교량에 부식진단을 통하여 부식 메커니즘을 파악한다.	10	한국구조물안전원
8	국내 무도장교량의 환경분석을 통한 부식억제제 필요성능 도출	국내 기존교량의 환경조사를 바탕으로 환경에 대응하기 위한 부식억제제의 필요성능을 도출한다.	10	한국재난안전기술원
9	Mock-up 시험체 설계	실적용을 위한 Mock-up 시험체를 설계한다.	8	한국구조물안전원
10	부식억제제 성능평가 기법 도출	상기의 조사된 내용을 토대로 무도장교량의 부식억제제에서 중요한 성능을 평가할 수 있도록 평가기법을 도출한다.	8	한국건설생활환경시험연구원
11	중간보고서 작성 - 시험, 평가 Data 취합 - 종합 분석 정리	이상의 연구개발 결과 및 관련조사 내용에 대한 보고서를 작성함.	4	참여기관

<표 11> 2차년도 세부 연구 내용 및 방법

일련번호	연구내용	세부 내용 및 방법	수행기간(주)	해당기관
1	과제 추진 구체적 계획정리 작성 - 1차년도 연구진행 결과 반영 2차년도 과제 추진 일정 - 과제 분담, 계획 등	1차년도 연구진행 결과를 반영하여 2차년도 연구계획 수립 및 일정조정. 분담계획 작성	2	참여기관
2	부식억제제 시제품 방식성능시험 준비	1차년도에 개발된 방식성능평가에 따른 성능의 만족을 위한 부식억제제의 개발을 위한 기초적 준비.	2	한국재난안전기술원
3	부식억제제의 제조기술 검토(Ⅱ) 방식성능을 향상시키기 위한 메커니즘 검토	국내외 유통 부식억제제의 기초물성 평가, 방식성능 간이 평가를 실시하여 국내외 제품의 품질 수준을 평가하고 개발제품의 목표성능 검토 실시.	30	한국건설생활환경시험연구원
4	Mock-up test 실행 - 현장 일정 조율 - 현장 선정 - 시험체 제작	연구결과로 개발 또는 기술을 현장 적용하기 위한 현장 선정 및 일정계획 수립, 시험체 제작	8	한국구조물안전원
5	수용성 부식억제제 및 희생양극 실링재 개발과 방식기법 개발	기존제품의 방식성능의 비교평가를 실시하면서 무도장 내후성 강교량에 맞는 성능을 향상시킨 부식억제제를 개발하고 방식기법을 개발한다.	20	한국재난안전기술원
6	국내 기존교량에 적용 - 현장 일정 조율 - 현장 선정 - 현장 적용	연구결과로 개발 또는 기술을 현장 적용하기 위한 현장 선정 및 일정계획 수립, 적용	38	한국구조물안전원
7	개발된 부식억제제의 부식성능검토	개발된 부식억제제에 맞는 수밀성, 안전성, 기능성, 친환경성 등 부식의 성능을 검토한다.	36	한국건설생활환경시험연구원
8	국내외 방식기법과 설계 및 유지관리 지침을 조사 분석한다.	국내외 방식관련 학회, 기관 등을 방문하여 자료를 수집하고, 전문가 인터뷰 및 자문회의 등을 실시함으로서 방식설계 및 유지관리지침을 조사 분석한다.	36	한국구조물안전원
9	보고서 작성 - 조사, 시험, 평가 Data 취합 - 종합 분석 정리	이상의 연구결과를 성과중심으로 종합분석 정리하여 보고서 작성함	4	참여기관

<표 12> 3차년도 세부 연구 내용 및 방법

일련번호	연구내용	세부 내용 및 방법	수행기간(주)	해당기관
1	과제 추진 구체적 계획정리 작성 - 1차년도 연구진행 결과 반영 및 2차년도 과제 추진 일정 - 과제 분담, 계획 등	2차년도 연구진행 결과를 반영하여 3차년도 연구계획 수립 및 일정조정. 분담계획 작성	8	참여기관
2	Mock-up test - 시공성 평가 - 경제성 평가 - 내구성 평가	2차년에 개발된 부식억제제의 적용(안)에 따라 악조건의 현장에 적용한 후 시공성 , 경제성, 내구성 등을 평가함.	40	한국건설생활환경시험연구원
3	현장적용실험 평가 - 시공성 평가 - 경제성 평가 - 내구성 평가	2차년에 개발된 부식억제제의 적용(안)에 따라 현장에 적용한 후 시공성 , 경제성, 내구성 등을 평가함.	40	한국재난안전기술원 한국구조물안전원
4	Mock-up test Check list - 평가 항목 도출 - Check list 작성	무도장 교량에서 요구되는 성능 및 문제점 파악하고 설계 및 유지관리 상에 중점 두어야 할 항목 등 세부적인 Check list 작성	8	한국재난안전기술원
5	Mock-up test 및 현장실험 상에 나타난 문제점 개선	개발된 부식억제제의 Mock-up test 와 실제 현장의 조건에 따라 나타난 문제점을 확인하고 문제점에 따른 개선방안을 마련하여 부식억제제 자체의 완성도 향상.	16	한국재난안전기술원 한국건설생활환경시험연구원
6	방식설계지침(안) 개발	부식억제제 적용을 위한 방식설계지침 제안 기존 방식설계지침 분석/평가 방식설계지침(안) 개발	20	한국구조물안전원 한국재난안전기술원
7	방식유지관리지침(안) 개발	부식억제제 적용을 위한 방식유지관리지침 제안 기존 방식유지관리지침 분석/평가 방식유지관리지침(안) 개발	20	한국구조물안전원 한국재난안전기술원
8	제도적 적용	방식설계 및 유지관리 지침의 적용을 위한 제도 및 정책 모색 제도 및 정책 추진	8	한국재난안전기술원
8	최종 보고서 작성 - Data 종합 정리 - 보고서 작성	이상의 Data를 종합적으로 평가 정리하여 최종보고서를 작성함.	4	참여기관

제 2 절 연구수행 결과

1. 부식 및 방식 이론

가. 금속의 부식 및 방식 이론

물질(금속)이 화합물(광석)의 상태에서 물질로(금속으로) 되기 위해서는 외부로 부터의 에너지가 필요하다. 즉, 에너지 준위가 낮은 화합물(광석)은 외부로부터 에너지를 받아 에너지 준위가 높은 물질(금속)의 상태로 존재하게 된다. 그러나 자연 상태에서는 에너지 준위가 낮을수록 더욱 안정하므로 물질(금속)은 외부로 에너지를 방출하고 보다 에너지 준위가 낮은 상태, 더욱 안정한 상태(화합물)로 되돌아가려는 성질을 가지고 있다.
이와 같이 에너지 준위가 높은 물질에서 에너지 준위가 낮은 화합물로 되돌아가는 과정에서 물질자체가 변질하거나 혹은 물질의 특성이 변화되는 것을 부식이라고 한다. 간단히 정리하면 부식은 다음과 같이 정의할 수 있다.

“물질이 주위 환경과 반응하여 물질 자체가 변질되거나 혹은 물질의 특성이 변질되는 것을 부식이라고 한다.”

부식은 부식환경에 따라 습식(wet corrosion)과 건식(dry corrosion)으로 대별된다. 건식과 습식을 좀 더 화학적인 용어로 표현한다면 재료는 전기화학적 반응에 의하여 전자를 발시키면서 양이온화 된다. 양이온이 수용액에 들어가 재료가 용해가 일어나면 이를 습식, 양이온이 재료표면에서 산소음이온 등 다른 이온과 반응하여 산화물 등을 형성하면 이를 건식이라고 부른다. 양이온화 되지 않고 기계적으로만 재료가 손상되는 현상, 즉 침식이나 마모 등은 부식현상으로 볼 수 없다. 이처럼 부식은 전기화학적 기구에 의해 발생하는데, 이 과정에서 요구되는 사항은 다음과 같다.

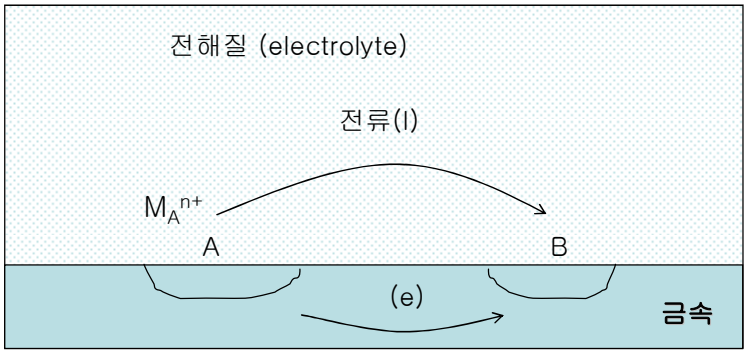
○ 양극과 음극이 존재해서 전지(Cell)를 형성해야 한다.

○ 양극과 음극이 전기적으로 연결되어야 한다.

○ 액체가 전해액으로 작용해야 한다. 이렇게 하여 양극에서는 산화반응이 일어나며 금속이온이 용해하여 용액 속으로 들어간다.

곧, 아래 식과 같이 상대적으로 전위(電位, potential)가 높고 낮은 면이 전해질에 접해 있을 때, 상대적 저전위부에서는 금속이 산화하여 금속이온으로 용출되고, 이때 발생하는 전자는 상대적 고전위부로 전달되어 금속의 환원 반응을 도와 음극부의

부식을 방지하는 역할을 한다.



$E_A > E_B$

(A): 산화 (소모)

(B): 환원 (보호)

이 때, 금속의 산화와 환원반응은 다음으로 나타내어진다.

- 양극 반응

  산화 → 금속이온 및 전자 발생

  ($M \rightarrow M^{n+} + n^{e-}$)

- 음극 반응

  환원 → 전자 소비

  예) $O_2 + 4H^+ + 4e^- + \rightarrow 2H_2O$

  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow$

  $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4(OH)^-$

  $M^+ + e^- \rightarrow M$

  $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2(OH)^-$

곧, 부식이란 금속의 산화작용인 $M \rightarrow M^{n+} + n\ e^-$ 으로 정의되며, 다음과 같이 요약할 수 있다.

- 모든 금속은 부식한다.
- 산화 반응은 금속이 전자를 잃는 반응이다.
- 산화 반응은 발열반응이다.
- 산화 반응은 양극반응이며, 환원 반응은 음극 반응이다.
- 산화물 피막(녹의 막)의 조직이 치밀하여 피막이 부식인자의 접촉을 차단하는 금속은 내식성 금속으로 불린다. (예: Pt, Au, Ag, Cu, STS …)

(1) 부식의 영향

최근 금속재료의 사용 환경이 다양화 되면서 부식 환경도 가혹해져 부식문제가 점차 확대되고 있으며 그에 따라 각 국가별 부식 손실액이 증가되고 있는 추세이다. 각 국가의 부식 손실액은 아주 막대하며, 부식의 손실은 <표 13>과 같으며 각국의 연간 부식 손실액은 <표 14>와 같이 조사된 바 있다.

<표 13> 부식에 의한 손실

경제적 손실	직접 손실	수명단축, 보수 또는 교환
	간접 손실	조업단축, 효율저하, 제품오염, 과잉설계
안전문제		안전성 및 신뢰성 저하, 재해발생, 인체에 유해한 영향
환경문제		에너지손실 및 환경오염

<표 14> 각국의 연간 부식 손실액

국명	년도	부식손실액(조)	GNP에 대한 비율(%)	절감 가능액의 비율(%)
영국	2002	69	3.5	23
미국	2002	312	2.5	15
호주	2002	8.2	1.5	-
일본	2000	92	1.8	25
한국	2002	15.6	2.6	-

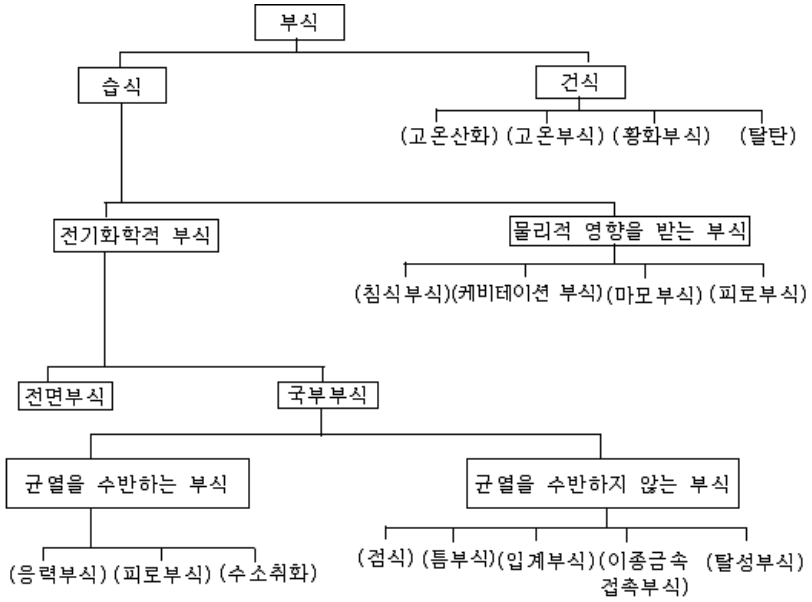
(방식기술 편람 : 1$=1,200원 기준)

(2) 부식의 종류

부식은 형태(외관), 발생기구, 환경 등에 의해 다음과 같이 분류한다.

- 전면부식(general corrosion)
- 침식부식(erosion corrosion)
- 마찰부식(friction or fretting corrosion)
- 응력부식(stress corrsoion)
- 피로부식(fatigue corrosion)
- 점식(pitting)
- 틈 부식(crevice corrosion)
- 캐비테이션 부식(cavitation corrosion)
- 이종금속 부식

- 고온부식



<그림 1> 부식의 분류

대표적인 부식의 분류는 <그림 1>에 따르며, 각 부식의 특성은 <표 15>와 같다.

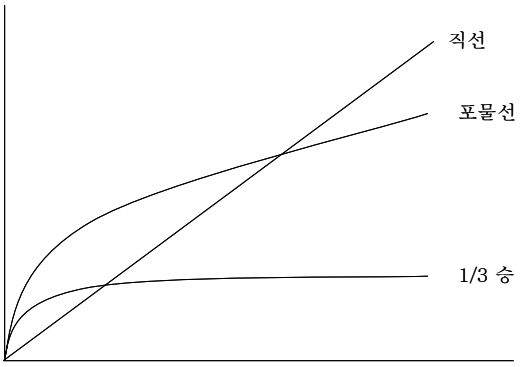
<표 15> 부식의 특성

부 식 의 형 태	부 식 속 도	위 험 성	비 고
전면 부식	<0.1 mm/year	작다	
균열을 수반하는 국부 부식	수 mm/year 이상	아주 크다	방식 설계
균열을 수반하지 않는 국부 부식	1mm/year 정도	크다	방식 설계
갈바닉 부식	1mm/year 정도	중간	방식 설계
물리적 영향을 받는 부식	1mm/year 정도	중간	

각 부식의 특성에 대해 살펴보면 다음과 같다.

(가) 전면부식 (general corrosion)

습도에 영향을 받는 전면부식은 부식환경의 영향에 의해 전면에서 일정율로 부식되는 부식형태를 일명 균일부식이라 부르기도 한다.

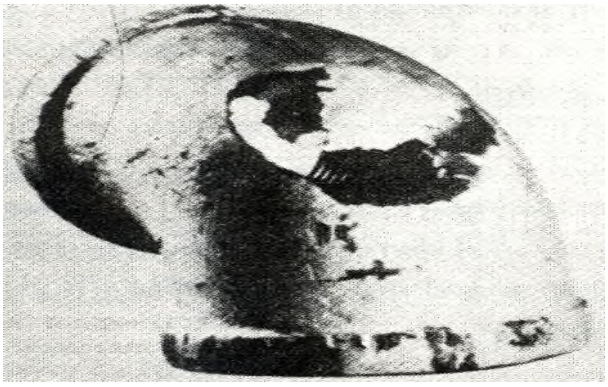


<그림 2> 전면 부식의 부식율 모형

부식율은 <그림 2>와 같이 직선형, 포물선형, 1/3승 형으로 측정된다. 전면부식의 대책으로는 환경개선(ph, 습도 등), 내식성 재료 선택, 표면 코팅 처리, 부식 억제제 사용 등이 있다.

(나) 침식부식 (erosion corrosion)

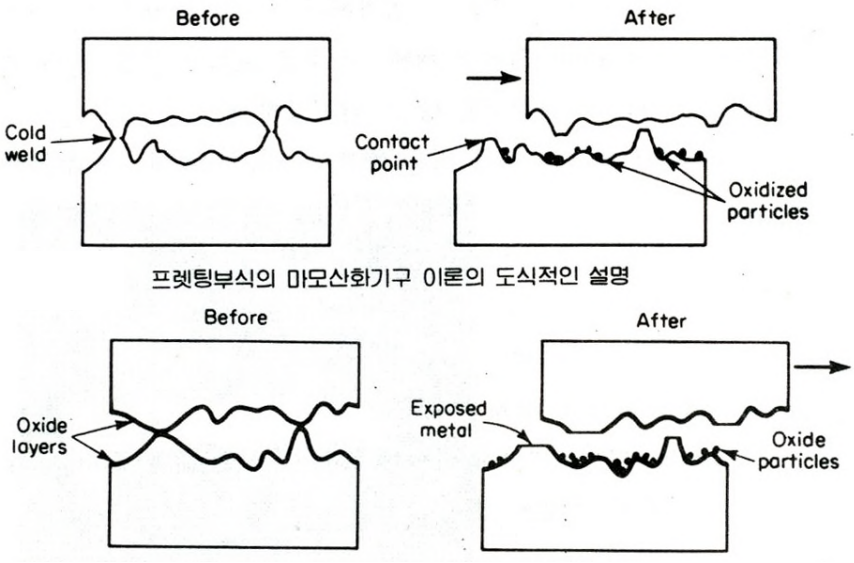
습도와 물리적인 영향을 받는 침식부식은 고유 속의 흐름이 있을 때 곡면부나 와류 형성부에서 <그림 3>과 같이 부식피막 손상으로 발생한다. 특징으로는 침식부에 부식생성물이 없이 밝은 빛을 낸다. 부식을 막기 위한 대책으로는 유속조절, 내식성 재료 사용, 환경개선(부식억제제, 산소농도 등)등이 있다.



<그림 3> 침식부식

(다) 마찰부식 (friction or fretting corrosion)

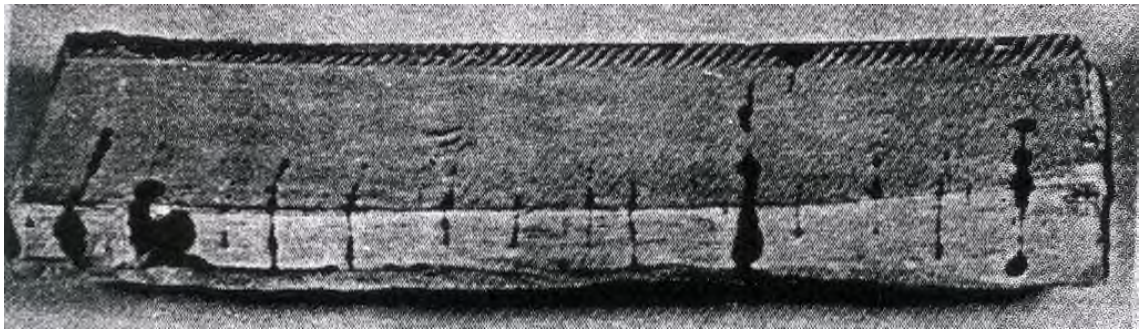
습도와 물리적인 영향을 받는 금속의 마찰부에서 피막이 손상되면서 <그림 4>에서처럼 부식이 진행되는 현상이다. 부식을 방지하기 위한 대책으로는 내식성 재료선택, 윤활, 부식억제제 등이 있다.



<그림 4> 프렛팅 부식의 산화마모기구 이론의 도식적인 설명

(라) 응력부식 (stress corrosion)

습도에 영향을 받으며 균열을 수반하는 응력부식은 재료, 환경, 인장능력의 3가지 조건이 갖추어질 때 금속 표면의 부식피막이 손상되며, 이러한 피막손상부가 소양극-대음극의 양극반응으로 집중적으로 부식한다.



<그림 5> 응력부식 균열

이때, 부식이 진행되면서 <그림 5>와 같이 균열을 만들 때 이를 응력부식균열(stress corrosion cracking: SCC)이라 한다.

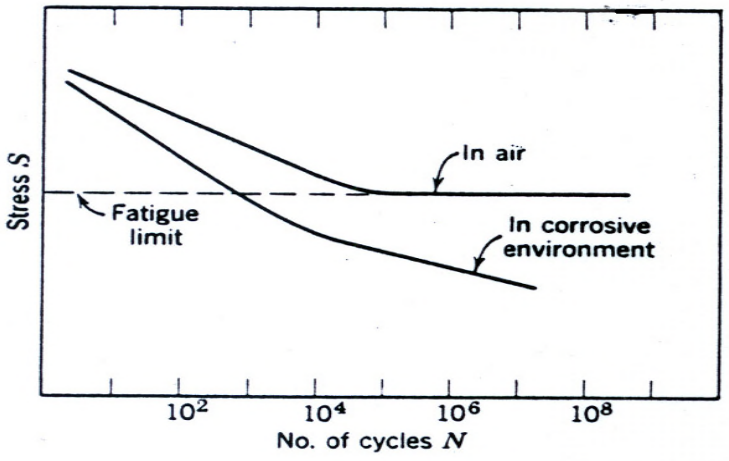
○ 응력부식 균열(SCC)의 특징

- 전면부식이 생기지 않는 표면에서 복수균열 발생
- 균열 단면에서 균열 분기(分岐)를 반복하며 전파

- 입자내 부식균열과 입계응력 부식균열이 있다.
- 점식과 틈새 부식부를 기점으로 발생하는 경우와 표면에서 직접 발생하는 경우가 있다.
- 부식을 막기 위한대책 으로는 열처리로 응력제거, 환경개선(온도, ph 등),표면에서 환경차단(도장, 라이닝 등)

(마) 피로부식 (fatigue corrosion)

습도에 영향을 받으며 균열을 수반하는 피로부식은 부식환경과 반복응력이 조합으로 인해 나타나는 부식형태이다. 즉 반복응력에 의해 부식피막이 교호로 파괴되며 부식이 진행되기 때문에 부식된 파단면은 파형(波形)을 이루며 진행된다. 피로부식으로 발생하는 균열은 피로부식균열(Fatigue corrosion cracking: FCC)이라한다. 이러한 FCC가 피로한도(Fatigue Limit)에 이르면 재료는 순간적으로 파괴(Fatigue fracture)된다. <그림 6>은 피로 선도를 나타낸다.



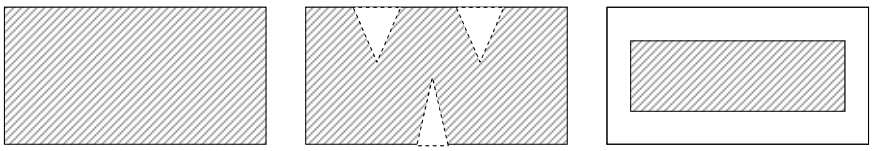
<그림 6> 피로선도

○ 피로부식균열(FCC)의 특징

- SCC와 같이 전면 부식이 생기지 않는 표면에서 발생할 수 있다.
- 균열의 단면은 분기(分岐)가 적고 직선적이다.
- 균열은 응력집중부에서 발생한다.
- 부식을 막기 위한 대책으로는 내식성 재료선택, 환경의 부식성 개선, 표면처리(도장, 라이닝, 전기방식) 등이 있다.

(바) 점식 (pitting)

습도엔 영향을 받지만 균열을 수반하지 않는 점식(또는 공식)은 <그림 7>에서 나타낸 바와 같이 내식성과 전면부식의 중간 단계를 볼 수 있다. 따라서 내식성 재료에서 주로 나타나는 국부부식의 대표적이라 할 수 있다.



(내식형) (점식) (전면부식)

<그림 7> 점식의 모형

○ 발생기구

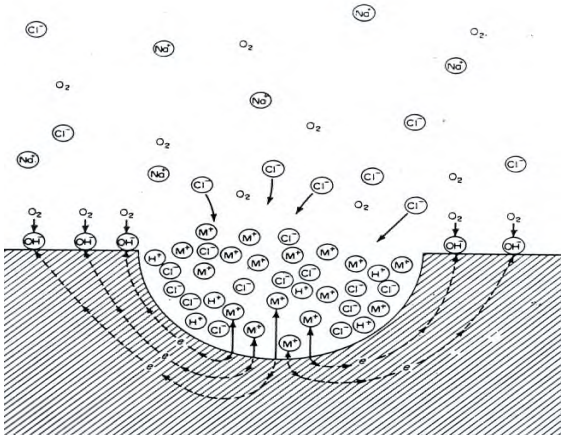
점식은 양극반응의 특수형태로 틈부식과 유사한 점이 많다. 즉 자기 증식(self propagating)에 의한 자기촉매(autocatolytic)작용이다.

○ 공식계수 (pitting factor)

공식의 최대 깊이와 전면부식의 침식 깊이와의 비를 나타내는 공식계수는 다음의 식으로 나타내며, 이때, p는 항상 1보다 크다 (전면부식, p=1).

$$p = \frac{\text{P (공식 깊이)}}{\text{d (전면 부식 깊이)}}$$

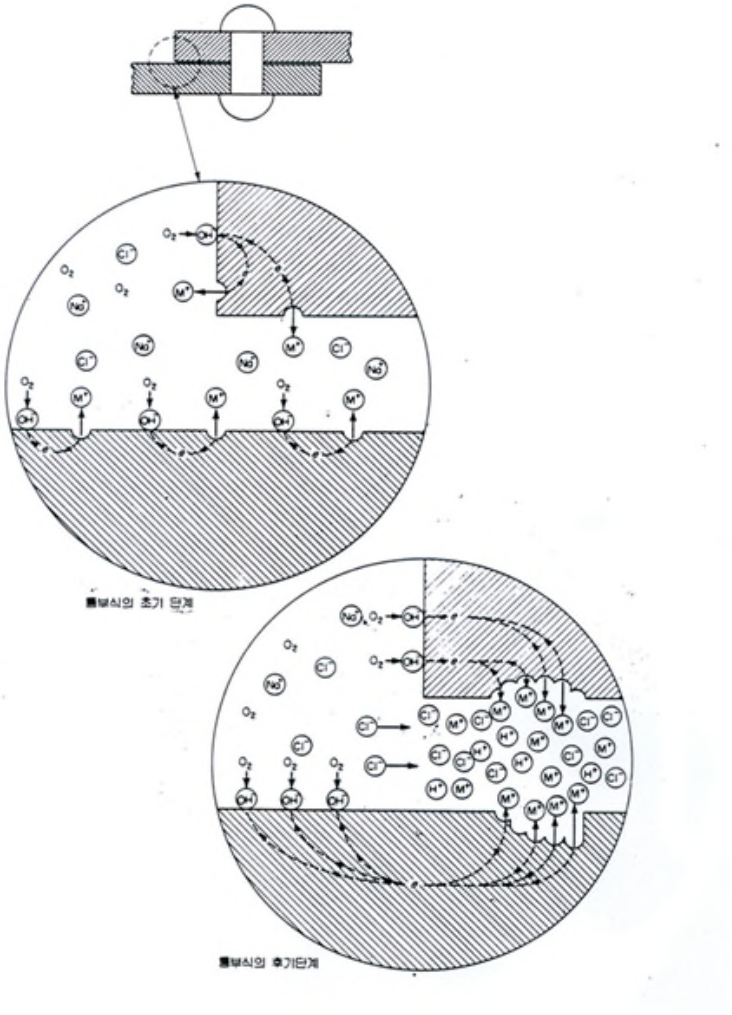
○ 핏트 내부에서 자기 촉매 반응 중 <그림 8>은 해수 중에서 금속의 공식반응 모형이다. 부식을 막기 위한 대책으로는 부식억제제, 틈새에 sealing 등이 있다.



<그림 8> 해수 중에서 금속의 공식반응

(사) 틈 부식 (crevice corrosion)

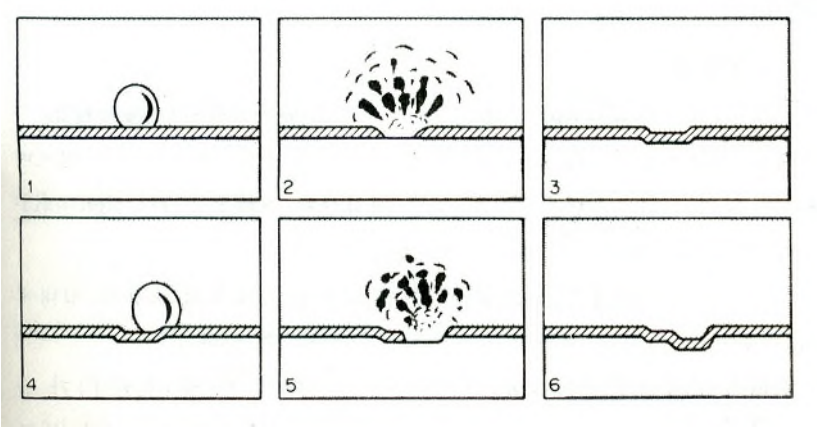
<그림 9>와 같이, 습도에는 영향을 받으나 균열을 수반하지 않는 틈부식은 틈발생부에서 산소 농담전지 형성에 의한 국부부식이다. 부식을 막기 위한 대책으로는 sealing, 부식억제제, 염화물/산소농도감소, 틈새를 만들지 않는 등이 있다



<그림 9> 틈 부식 모형

(아) 캐비테이션 부식(cavitation corrosion)

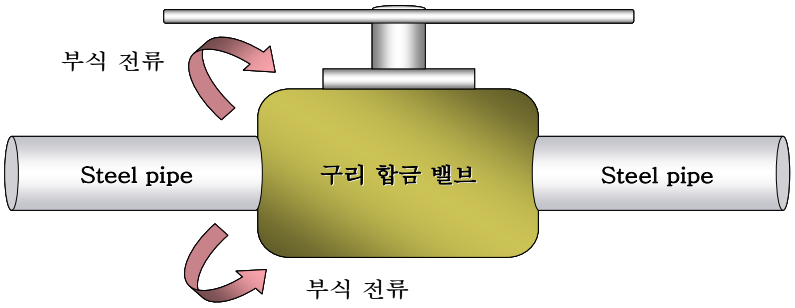
<그림 10>과 같이, 습도와 물리적인 영향을 받는 캐비테이션 부식은 스크류나 임펠러와 같이 고속수류가 있을 때 저압형성부에서 기포가 발생하며, 이러한 기포가 고압부에 이동하면 파괴되면서 표면의 부식생성물(피막)을 파손하여 부식이 진행된다. 부식을 막기 위한 대책으로는 설계개선, 흐름의 난류를 억제하는 방법 등이 있다



<그림 10> 캐비테이션 부식 모형

(자) 이종금속 부식

종류가 다른 금속이 전해질 환경에서 접할 때 갈바닉 전지가 형성되는 데, 이때 상대적 저전위부가 양극반응으로 부식되며, 고전위부는 보호된다. 예로서 강(steel)과 동합금이 <그림 11>과 같이 접촉할 때 강이 집중적으로 부식된다.



<그림 11> 강-동합금 접촉부식

○ 부식을 막기 위한대책으로는 갈바닉 커플을 만들지 않는다.(절연제 적용, 전위가 비슷한 금속 사용), 표면을 절연 처리하여 회로구성을 억제 ,양극면적을 넓게, 음극면적을 넓게 설계 하는 등의 대책이 있다.

(차) 고온부식

습도에 영향을 받지 않는 고속부식은 연소가스중의 융점이 낮은 용융재(V_2O5,Na_2SO_4,PbO) 등이 있을 때 금속 표면에 부착하여 산화물 피막을 손상하며 부식발생, 특히 바나듐에 의한 손상을 바나듐 어테크라 한다. 부식을 방지하기 위한 대책으로는 내식성재료 사용, 환경개선(연료 중에 염분농도 감소) 등이 있다.

나. 방식 설계

(1) 일반적인 방식설계

실용금속중 약 95%를 차지하는 철의 유효한 이용은 자원 및 에너지 절약이나 환경 측면에서 아주 중요한 문제이다. 따라서 철을 철강재료나 기타 강구조물에 사용할 경우 소정의 방청방식 기술이 필요하다. 이 장에서는 방청방식의 기술 및 설계에 대해서 설명한다.

설계자는 기계적 강도 및 기능을 고려하여 구조물을 설계하는 것이 보통이다. 그러나 대부분의 해양구조물은 부식성이 있는 분위기에 놓여있기 때문에 부식문제를 설계에 포함시켜야 한다. 실제로 구조물의 방식에 관련하여 소요되는 경비는 설계에 따라 크게 달라지므로 설계 시에 부식문제를 반드시 고려해야 할 것이다.

방식설계의 기본원칙은 부식은 금속표면을 뚫고 들어가는 성질을 갖고 있기 때문에 일반적으로 요구되는 두께는 수명에 해당하는 부식 깊이보다 2배로 크게 한다. 예를 들어, 어떤 부재의 요구수명이 10년이라고 할 때 그리고 10년 동안에 손실되는 부식깊이가 약1/8로 계산되었다면 약 10mpy의 부식속도에 해당되며, 그 부재의 두께는 1/4로 설계된다. 그러나 사실상 대부분의 경우 부식은 균일하게 발생하지 않기 때문에 압력, 무게, 응력 등의 기계적인 조건을 고려하면서 두께를 설계해야 한다. 일반적으로 적용되는 설계법칙은 대략 다음과 같다.

(가) 형의 단순설계

형이 단순할수록(예: 둥글수록) 구조물의 부식에 대한 위험성은 적어진다. 각(angle), 모서리, 가장자리, 내부 표면 등이 많을수록 표면처리가 힘들 뿐만 아니라 침식부식의 위험성이 커진다. 특히, 파이프 등에서 날카롭게 굽어지는 부분이 존재 할 경우 물의 방향이 급히 변화되고, 침식부식이 크게 발생하게 된다. 또한, 사용할 때 손상될 우려가 있는 부품은 쉽게 대치할 수 있도록 설계해야 한다.

(나) 배수(Draining) 및 소제의 고려

습기가 존재하지 않으면 부식은 발생하지 않는다. 따라서 설계자는 구조물이 가능한 습기로부터 보호될 수 있도록 신증을 기해야 한다. 따라서 구조물 그 자체가 습기를 보유하지 않는 형태이어야 하며, 도장하기에도 적합해야 한다. 또한 바닥은 배수가 쉽게 되도록 경사지게 해야 한다.

(다) 갈바닉 (Galvanic) 부식의 고려

갈바닉 부식이 발생하기 위해서는 다음의 조건이 만족되어져야 한다.

○ 두 이종금속이 직접 접촉해야 한다.

○ 두 이종금속이 같은 전해액 속에 접촉을 가져야 한다.

○ 두 이종금속 사이에 전위차가 커야 한다.

○ 용액 속에 용해산소가 존재하여 음극반응이 유지되어야 한다.

위의 4가지 부식조건이 발생하지 않도록 설계하는 것은 설계자의 중요한 임무라 할 수 있다. 가능하면 같은 금속을 사용하는 것이 좋으며, 특히 갈바닉 계열에서 서로 멀리 떨어진 금속 또는 합금을 함께 접촉해서 사용하지 않도록 한다.

(라) 접합시의 고려

접합할 때 리벳 등을 사용하는 대신 용접을 실시하는 것이 더욱 좋다 리벳 등의 사용으로 인해 틈, 홈 등이 생겨날 우려가 있기 때문이다. 특히 주의해야 할 것은 이종금속의 접합 시에 소양극-대음극의 위험이 발생하지 않게 하고, 대양극-소음극의 접합이 되도록 해야 한다는 것이다.

(마) 과도한 기계적 응력 고려

부식분위기에서 기계적 응력 및 잔류응력이 존재하면 응력부식균열을 일으키게 된다. 특히, 이 법칙은 응력부식균열에 민감한 스테인레스강이나 황동 등을 사용할 때에는 반드시 지켜져야 한다.

(바) 불균일한 온도구배 고려

국부적인 가열 및 불균일한 온도분포 등은 부식을 촉진시킨다. 더구나 온도가 특히 높은 부분은 응력을 형성하게 되고 이것은 결국 응력부식균열을 일으키게 된다. 한편, 계열이 다른 영역 사이에 이종금속의 사용, 불균일한 온도분포 및 응력분포 기타 다른 성질의 차이가 있게 되면 부식을 야기할 수 있다. 따라서 설계 시에는 가능한 모든 조건이 균일하도록 하는 것이 좋다. 이 법칙은 가장 일반적이고 총괄적인 법칙이다.

(사) 방청제(corrosion inhibitor)의 사용

방청제란 콘크리트 내의 철근이 사용 재료 중에 함유되는 염화물에 의해 부식하는

것을 억제하기 위해 사용하는 혼화재료를 말한다. 철근콘크리트용 방청제는 특히 해사를 이용하거나 염분의 침투를 받는 해안구조물의 철근콘크리트를 대상으로 하며, 방청제 사용과 동시에 콘크리트의 공학적 처리(물시멘트비와 같은 슬럼프의 규제, 피복두께의 증가, AE 감수제 사용)를 병용하므로써 효과가 발휘된다. 지금까지 밝혀진 방청제의 주성분은 크롬산염(chromates), 인산염(phosphates), 차아인산염(hypophosphites), 알칼리, 아질산염, 불화물 등이다. 이러한 방청제 중 일부는 효과적이지만, 아직도 실험실에서 성능을 시험하고 있는 것도 있다. 그러나 화학적으로 방청효과가 우수하게 나타나는 혼화제라 할지라도 압축강도가 큰 폭으로 떨어지는 등의 물리적 성능에 악영향을 미칠 수도 있다. 최근에는 질산칼륨이 우수한 성능의 방청제로써 알려져 있기도 하지만 아직은 이론의 단계이다. 방청제는 부식전해액에 첨가됨으로써 양극반응 또는 음극반응을 억제하게 되고, 부식속도를 감소시키게 되는 방식 구조를 가지고 있다. 양극억제제는 양극분극을 증가시켜 부식전위를 귀방향으로 증가시키는 반면, 음극억제제는 음극분극을 양극분극을 증가시켜 부식전위를 활성방향으로 이동시킨다. 혼합억제제의 경우에는 전위의 변화가 적으며 양극분극의 상대적인 크기에 따라 달라진다.

① 방청제의 종류

방청제를 방청작용의 구조에 따라 여러 가지로 나뉠 수 있다. 크게 양극과 음극, 혼합, 흡착, 기상억제제로 5가지로 분류되는데, 분류하면 다음과 같다.

○ 앙극억제제(Anodic Inhibitor)

양극 부식억제제는 전기화학적 부식 반응 중 양극 반응을 저지함으로써 부식속도를 감소시키며, 그 작용원리는 주로 금속표면을 부동태화 시킴으로서 화학반응이 이루어지지 않게 하는 방법이다. 양극억제제로는 정인산염, 규산염, 아질산염, 안식향산염 등이 있다. 양극억제제는 대단히 효과적이며 또한 널리 사용되고 있지만 사용에 신중을 기해야 한다. 억제제의 양이 부족할 경우 양극의 전체표변을 덮을 수가 없게 되며, 따라서 소양극-대음극의 위험한 현상이 발생하여 심한 공식을 일으킬 수 있다. 이럴 경우 억제제는 제 역할을 못할 뿐만 아니라 오히려 부식을 촉진시키는 결과가 된다. 안식향산염의 경우에는 양이 충분하지 못할 경우 공식을 일으키지 않고 균일부식을 일으키는 것으로 알려져 있다.

- 정인산염(Orthophosphates)

인산염을 물에 첨가하게 되면 알칼리도가 증가한다. 그러나 물에 충분한 양의 칼슘

이 존재할 경우에만 보호피막을 효과적으로 생성하게 된다. 여기서 생성되는 보호피막은 주로 $CaCO_3$와 산화물로 구성되어 있으며 인산염의 함량은 대단히 적다. 따라서 연수의 경우에 석회를 첨가하지 않고 인산염만 첨가하게 되면 거의 효과가 없게 된다.

- 규산염(Silicate)

Na_2O. SiO_2와 같은 규산나트륨이 물에 대한 부식억제제로서 많이 사용된다. 이들은 물의 알칼리도를 높이며 또한 양극억제제로서의 역할을 한다. 억제제로서의 역할은 $(mSiO_2 \cdot nSiO_3)$-2n와 같은 음이온과 관계가 있으며 이러한 음이온이 양극표면을 향해서 이동해 가게 된다. 인산염의 경우와 마찬가지로 물에 일정량의 칼슘염이 존재할 경우에만 우수한 보호피막이 생성된다.

- 아질산염(Nitrite)

인산염과 규산염의 경우에는 물에 칼슘이 일정량 존재할 경우에만 보호피막을 형성할 수 있었다. 그러나 아질산염의 경우에는 그러한 조건이 필요하지 않다. 따라서 아질산염은 그 효과가 큰 것으로 알려져 있다. 아질산염은 부식생성물을 원자가 더 높은 화합물로 산화시키게 되며, 이러한 화합물은 일반적으로 낮은 용해도를 가지기 때문에 보호피막을 더욱 쉽게 생성할 수가 있다. 금속의 부식전위는 귀방향으로 증가한다. 아질산염은 보통 인산염, 안식향산염 등과 함께 혼합하여 사용한다.

- 크롬산염 (Chromate)

아질산염과 마찬가지로 칼슘염이 존재하지 않아도 보호피막을 형성할 수 있는 산화억제제이다. Na_2CrO_4 및 K_2CrO_4 등이 많이 사용되며 부식생성물을 더 낮은 용해도를 가진 화합물로 산화시킨다. 한편, 이 크롬산염은 금속 표면에 부동태피막을 형성하게 되는데 이 피막은 Cr_2O_3와 크롬산염으로 구성되어 있다. 따라서 크롬산염은 아주 우수한 부식억제제로서 널리 사용되고 있다.

- 안식향산염(Benzoate)

이상 설명한 양극억제제는 모두 무기억제제(inorganic inhibitor)였다. 그러나 유기산의 음이온도 부식억제제의 역할을 한다. 아마인기름(linseed oil) 의 부식생성물은 여기에 해당된다. 많은 유기산 중에서도 안식향산나트륨으로서의 안식향산이 가장 효과적인 것으로 판명되었다. 안식향산염은 산화제가 아니며 그것은 음이온의 특성에 따라서 양극억제제로 분류되고 있다. 그러나 안식향산염은 다른 양극억제제에서 발

생할 수 있는 소양극대음극의 위험은 없다. 그 이유는 농도가 아주 낮기 때문이다. 그러나 어느 정도 큰 효과를 얻기 위해서는 비교적 높은 농도의 억제제가 사용되어야 한다.

○ 음극억제제(Cathodic Inhibitor)

음극억제제의 역할은 음극표면에서 수소인온과 반응하여 석출된 화합물이 음극영역을 차단하여 고립시킴으로서 화학적 반응 방해하는 것 이다. 예를들어, 산에서의 Fe의 용해에 대한 As=3, Sb=3 의 억제작용은 그 한 예이다. 경수(hard water) 에 자연적으로 존재하는 $Ca(HCO_3)_2$나 인위적으로 더해지는 $ZnSO_4$ 등도 음극억제제이다. 이러한 물질들은 음극표면에 $CaCO_3$ 또는 $Zn(OH)_2$로 구성 된 확산장벽 층(diffusion barrier layer)을 형성하게 되고 따라서 부식속도를 크게 감소시키게 된다. 또한, 다인산염(polyphosphate), Hg(Zn에 있어서) 등도 음극억제제에 속한다.

- 석회(Lime)

경수가 연수에 비해서 부식성이 적다는 사실은 오랜 경험에 의해서 알려져 왔으며 실험에 의해서도 밝혀진 사항이다. 경수에서 이와 같이 부식이 억제되는 원인은 주로 $CaCO_3$로 구성된 확산장벽층이 생성되기 때문이다. 이러한 관점에서 염수 중에서도 석회를 첨가함으로써 그 부식성을 감소시킬 수 있는 것이다. 석회는 용액 속에서 양이온으로 존재하게 되고 음극 표변에 탄산염으로 침전하게 된다. 특히, 석회는 인산염 및 규산염을 첨가하면 대단히 우수한 방식성을 발현하게 된다.

- 다인산염(Polyphosphates)

보일러 용수 등에 첨가되는 다인산염도 음극억제제에 해당된다. 다인산염은 특히 칼슘이 존재하는 경우에 $(Na_5CaP_6O_{18})n+n$와 같은 형태의 커다란 양이온을 형성하게 된다. 이 커다란 양이온은 음극으로 이동하여 비교적 두꺼운 피막을 생성하게 된다. 정인산염에서와 마찬가지로 다인산염이 억제제로서 효과적인 작용을 하기 위해서는 일정량의 칼슘이 용액에 존재해야 한다.

- 흡착억제제(Absorption Inhibitor)

흡착형 부식억제제는 유기 부식 억제제의 일종으로 금속표면 상태를 변화시켜 부식을 억제시키므로 일종의 계면활성제 역할을 한다. 일반적으로 금속표면에 흡착되어 금속표면을 피복하여 산소, 물 및 부식성 물질의 침입을 방지하여 부식을 억제하기 때문에 금속표면은 아무런 변화도 받지 않는다. 이들은 금속의 전체표면에 흡착

되어 양극반응과 음극반응을 동시에 억제시키기 때문에 흡착억제제 또는 이중작용 유기억제제라고 하며, 보통 다음과 같이 분류된다.

- 유기아질산염 및 아민과 같은 N을 함유한 화합물
- HS- 및 S-2에서처럼 S를 함유한 화합물
- S와 N을 동시에 함유한 화합물

○ 기상억제제(Vapor Phase Inhibitor)

지금까지 설명한 부식억제제는 모두 용액 중에 용해 또는 분산시켜서 사용하는 것이었다. 그러나 어떤 밀폐된 공간 내에서 수송 또는 저장 중에 있는 재료의 부식을 방지하기 위해서는 휘발성이 있는 기상억제제를 사용하는 것이 편리하며, 이를 보통 VPI 또는 VCI(Volatile Corrosion Inhibitor)라 한다. 높은 증기압을 가진 지방족 아민 및 아질산염 등이 여기에 속한다.

그 예로는 dicyclohexylammoniumnitrite($C_6H_{11}\cdot 2NH_2\cdot NO_2$)가 있다. 방식포장에는 VCI를 스며들게 하여 포장시킨 종이가 많이 사용되고 있다. VCI는 철강재료에는 효과가 있으나 비철재료에는 별로 효과가 없는 결점이 있다.

(2) 전위의 변화를 통한 방식설계

부식의 방지를 위한 전기화학적인 방법은 근본적으로 금속의 전극전위를 변화시킴으로서 용액에서의 용해를 방지 또는 줄이는 것이다. 이러한 전기화학적 방식은 음극방식과 양극방식으로 나눌 수 있다. 금속의 전위를 활성방향으로 이동시킴으로써 방식할 경우 음극방식이라 하며, 귀방향으로 증가시킴으로써 방식할 경우 양극방식이라 한다. 초기에는 교량상판에서 전기전도성의 아스팔트 포장을 통해서 이 원리를 적용하는 방법을 응용하였으나 교통하중에 따라 파손되는 경우 다시 치환해야 되는 문제가 있어 현재는 아스팔트 포장 하부의 콘크리트면에 양극을 설치하는 방법이 가장 일반적이다. 콘크리트 중에는 고전해 물질이 존재하기 때문에 철근의 전기방식이 가능하다. 이러한 방식법은 일반적으로 철근과 전자발생원을 접속시켜 철근 중에 고밀도의 전자를 흐르도록 하여 완성한다. 실제로 적용할 경우에는 다음의 2가지 방법이 있다. 하나는 외부전원에 의해 강제적으로 분극시키는 것(외부전원법)이며, 다른 하나는 이종금속간(예를 들면 아연과 철)의 전지작용을 이용하는 것(희생양극법)이다. 실제로 적용 시에 주의해야 할 문제는 철근전체로 작용되는 전위차와 전류밀도를 제어하는 것이다. 콘크리트의 전기저항성은 콘크리트 중의 수분과 염분함유량에 크게 좌우되기 때문에 전해도의 성능은 통일한 구조물 가운데서도 부

분에 따라 크게 변화되며, 또한 환경조건에 따라, 시간변화에 따라서도 좌우된다. 더욱이 작용되는 전압이 너무 높아도 좋지 않다. 이는 알칼리도가 너무 높으면 철근과 콘크리트간의 부착이 약해지기 때문이다. 이하, 금속의 전기방식에 관한 기본원리 및 특정을 자세하게 기술하였다.

(가) 음극방식(Cafholic Profecfion)

음극방식은 전기화학에 관한 학문이 발달하기 이전인 1824년 HumphreyDovy가 영국 해군함정에 적용한 때부터 사용되기 시작하였다. 또한, 직류전원을 사용해서 음극분극시키는 방법은 1915년 Cumberland 에 의해서 처음으로 사용되었다. 음극방식에서는 부식되고 있는 금속(즉 방식 되어야 할 금속)이 전기화학전지에서 음극으로서 쌍을 이루게 되어 금속의 전위가 안정영역으로 감소하게 된다. 따라서 금속의 용해는 정지 또는 감속되고 전류의 흐름에 해당하는 속도로 수소발생 및 산소환원이 진행된다. 음극방식은 갈바닉 음극방식 (golvanic cathodic protection)과 전해 음극방식 (electrolytic cathodic Protection)으로 분류된다.

① 갈바닉 음극방식

갈바닉전지에서 부식금속을 음극이 되도록 하며, 전위가 낮은 금속들(예: Mg, Zn, AI)을 양극으로 사용한다. 이들 금속들은 희생양극으로서 작용하게 되며 부식금속의 부식을 방지 또는 감소시키게 된다. 희생양극으로 사용되는 금속을 바탕금속에 피복시키는 방법(강의 갈바나이징)과 양극이 되는 부식금속과 쌍을 이루도록 하는 방법이 있다. 갈바나이징한 강은 피목된 아연이 선택적으로 부식됨으로써 강을 보호하게 된다. 즉 아연이 희생양극으로서 작용하게 된다. 반대로 주석의 경우에는 아연보다 내식성이 크지만 강에 피복시킬 경우 바람직하지 못한 결과를 초래한다. 피복된 주석이 약간 부식되거나 손상되어 강이 노출될 경우 소양극-대음극의 위험한 현상이 초래되어 강의 부식이 크게 촉진되기 때문이다. 그렇기 때문에 땅 밑에 묻혀있는 강 파이프를 보호하기 위해서 Mg가 희생양극으로 사용된다.

② 전해 음극방식

전해전지에서 부식금속이 음극이 되도록 하며 직류전원으로는 보통 교류를 정류기로 직류화한 것을 사용한다. 이 전지의 양극은 불용성이지만(Pt, Pb, C, N) 때로는 가용성 (Fe, AI) 의 것도 있다. 음극방식의 전해방법으로는 외부전지의 전압에 의해서 전류를 조정하는 방법과 정전압장치에 의해서 음극전위를 조정하는 방법이 있다.

③ 양극금속

음극방식의 갈바닉 방법에서는 부식금속이 더 낮은 전위를 가진 다른 금속에 직접 연결된다. 그리하여 활성전위를 가진 금속은 갈바닉 전지에서 희생양극으로서 작용하게 되고 부식금속(방식되어야 할 금속)은 음극이 되어 방식된다. 강재의 방식을 위한 양극금속으로는 Mg, Zn, AI 및 이들 금속사이의 합금이 사용되고 있다. Cu 의 방식에는 탄소강이 희생양극으로 사용되기도 한다. 어떤 금속을 더 낮은 전위를 가진 다른 금속으로 피복시키는 것도 갈바닉 음극방식의 한 방법이며 가장 많이 사용되는 대표적인 것으로는 강재의 갈바나이징(galvanizing)이다. 전해음극방식을 위한 불용성 양극의 선택에는 많은 어려움이 있다. 전해전지에서 양극으로 연결될 경우 완전한 불용성을 나타내는 금속은 사실상 존재하지 않기 때문이다.

④ 음극방식의 기준

음극분극곡선을 금속의 평형전위 값으로 외삽(extrapolation) 시켜서 그 값에 해당되는 방식전류 iprotection을 흐르게 하면 완전한 방식이 이루어질 수 있다. 이 그림에서 알 수 있듯이 방식전류 iprotection 은 금속의 부식전류 icorr 보다 훨씬 크다. 이런 경우 수소발생속도는 대단히 클 것이고 보호막이 떨어져 나가는 결과를 초래할 수 있다.

한편 한계전류밀도(i_L)을 가진 산소환원형 부식에 있어서의 음극방식을 나타낸 것이다. 이러한 경우 이론적으로는 방식전류와 부식전류의 크기가 동일하다. 그러나 실제로는 부식전류보다 약 20% 정도 큰 방식전류를 흐르게 하면 완전한 방식이 이루어질 수 있다. 실온의 중성용액에 있어서의 방식전류의 평균값은 강의 경우 100mA/m^2 이다. 그리고 피복시킨 강의 경우에는 5mA/m^2 이며, 아노다이징(anodizing)한 AI의 경우 0.01 mA/m^2이 된다. 강산성 용액 또는 높은 온도에서는 더 큰 방식전류가 필요할 것이다. 실제 사용상의 기준으로서 전류밀도를 사용하는 것보다 금속의 전위를 사용하는 것이 더 편리하다. 음극분극에 의해서 금속의 전위를 그 양극반응의 평형전위 보다 더 낮은 값으로 감소시키게 되면 열역학적으로 양극반응이 발생하지 않을 것이라는 사실을 쉽게 알 수 있다. 담수, 해수, 흙 등에 노출된 철강구조물의 경우 -0.85volt ($CuSO_4$/Cu 전극)의 전위까지 분극시키면 음극보호된다. 그러나 실제로는 이 값까지 분극시키지 않아도 방식되는 경우가 많다. 철강구조물의 경우 음극보호하기 위해서는 약 -0.53volt(NHE, 이것은 $CuSO_4$/Cu 전극에 대해서는 -0.85volt에 해당됨)의 분극이 필요한데 이론적으로 구해지는 값은 이보다 약간 낮은 -0.62V(NHE)가 된다.

(나) 양극방식(Anodic Protection)

양극방식은 금속을 더욱 anodic하게 만드는 방향으로 전류를 부과하여 금속을 부동태화하는 것이다. 양극방식은 1954년에 처음 제안이 되었으며 이 양극방식을 나타내는 금속 및 합금에 적용할 수 있어 지금까지 철, 스텐레스, 티타늄, 알루미늄 등에 사용되고 있다. 양극 방식 역시 음극방식과 마찬가지고 부식매질은 반드시 전해질이여만 한다. 또한 양극방식 역시 갈바닉 양극방식과 전해 양극방식으로 나누어진다.

① 갈바닉 (Galvanic) 양극방식

갈바닉 양극방식은 부식금속이 귀전위를 가진 다른 금속에 의해 합금되거나 피복됨으로써 가능해진다. 대부분의 경우 이것은 부식속도를 오히려 촉진시키게 된다.(예: Zn에 있어서 불순물은 산용액에서의 용해속도를 더욱 증가시킨다. 그러나 만일 부식금속이 부동태화될 수 있고, 또한 전해액이 부동태화에 유리한 조건이라면 귀전위를 가진 금속과 쌍을 이룰 경우 부동태가 더욱 촉진될 수 있다. 스테인레스강의 경우 0.1%의 Pd 또는 1%의 Cu를 첨가하면 황산용액에서의 부식속도가 크게 감소된다. Pd 또는 Cu가 소량 첨가되어 수소발생에 대한 교환전류밀도가 i(Oh)2(1)에서 i(Oh)2(2)로 증가되고 수소과전압이 크게 감소하게 되어 부동태화가 쉽게 이루어지고 부식속도는 i(Oh)2(1)에서 i(Oh)2(2)로 감소하게 된다는 사실을 그림에서 알 수 있다. 스테인레스강에 이러한 귀금속을 얇게 피복시킴으로서 또는 황산용액에 Cu 및 Ag 등의 금속염을 소량 첨가하여도 효과를 얻을 수 있다.

② 전해 앙극방식(Electrolytic Anodic Protection)

전해 양극방식은 외부 양극전류에 의해서 금속의 표변에 보호피막을 생성함으로써 부식을 방지 또는 감소시키는 방법이다. 전해방법에 의한 양극방식을 위해서는 정전압장치가 있어야 한다. 이 정전압장치에 의해서 기준전극에 대한 금속의 전위를 열정하게 유지할 수 있다. 정전압장치는 3개의 단자를 가지고 있으며 각각 대상금속, 음극(예, Pt전극) 그리고 기준전극에 연결되어 있다. 이 장치에 의해서 대상금속과 기준전극 사이에 일정전압이 유지되며 방식을 위한 적당한 전위값은 전기화학적 측정에 의해서 결정된다. 이러한 양극보호에 의해 부식속도는 크게 감소된다. 양극방식의 적용이 부동태 현상을 나타내는 금속 또는 합금에 제한되어 있기는 하지만 대부분의 모든 구조물이 이러한 부동태 금속 또는 합금으로 만들어져 있다는 사실을 생각한다면 양극방식의 적용에 대한 제한은 그리 문제가 되지 않는다.

(3) 표면처리를 통한 방식

부식을 방지함과 동시에 미관을 위하여 대부분의 구조물에는 표면처리를 실시하고 있다. 그와 관련하여 주로 콘크리트에 사용되는 표면처리 방법으로 방식효과가 우수한 방법에 대하여 기술하고자 한다.

(가) 방수제의 사용

방수제를 이용한 방식공법으로는 액상의 피복재를 이용하는 것과 방수시트를 이용하는 방법이 있다. 양자 모두 직접 콘크리트면에 도포 또는 부착한다. 한편, 방수층의 보호를 위해 마감재 및 누름재를 사용하여 보호조치를 취할 수 있다. 이때, 설치된 방수피복이 완전하면 염소이온은 구조물의 콘크리트 및 철근에 침투되지 못할 것이다. 이와 같이 방수피복을 이용하여 시공한 경우에 있어 성공한 사례도 많지만 실패 예도 적지 않다. 액상피복제는 콘크리트에서 발생하는 수분 및 가스로 인하여 기포가 발생하기 쉽고 방수시트는 시공 중에 파손되기 쉽다. 이 경우 모두 염소이온의 침투를 저지하는 기능이 불충분하게 된다. 이밖에도 누수부 위의 발견이 어렵고, 보호재의 교체시기에 방수피복을 재시공할 필요가 있다는 것이다. 한편, 콘크리트 표변에 적절한 표면피복재를 실링하여 산소의 공급을 감소시키는 방법도 있다. 또한, 기상의 변화에 따라서 발생하는 수분의 흡수와 발산을 감소시키고, 콘크리트 중의 수분량을 정상화시키는 방법도 고려할 수 있다. 다만, 이들은 피복재의 유지관리가 필요하게 되는데 부분적으로 실링이 파손 되는 것은 부식전지를 형성할 수 있기 때문이다.

(나) 라텍스 모르터에 의한 오버레이

이 공법은 앞선 방수피복 공법과 같이 콘크리트에서의 염소이온의 침투를 방지하는 것이다. 콘크리트 모르터 중에서 라텍스를 첨가하여 콘크리트 중의 미세한 균열과 공극을 실링하고, 오버레이 모르터를 불투수성화 하는 것이다. 한편, 이 공법은 콘크리트와의 부착, 또는 오버레이 모르터가 박편으로 박리되기 쉽다는 것과 가격이 높은 것이 문제점으로 지적될 수 있다.

(다) 입상수지 콘크리트

입상수지 콘크리트를 이용한 공법은 콘크리트 배합시 입상수지를 혼합하는 것과 콘크리트 경화, 양생 후 콘크리트를 가열하여, 입상수지를 용해하고, 콘크리트 중의 공극을 실링하는 것도 있다. 이는 염분용액에 대해서 콘크리트를 불투수성화 시키는 것이다. 이 공법의 중요한 결점은 입상수지를 용해하기 위한 가열장치가 고가이

며, 그 시공이 곤란하다는 것이다.

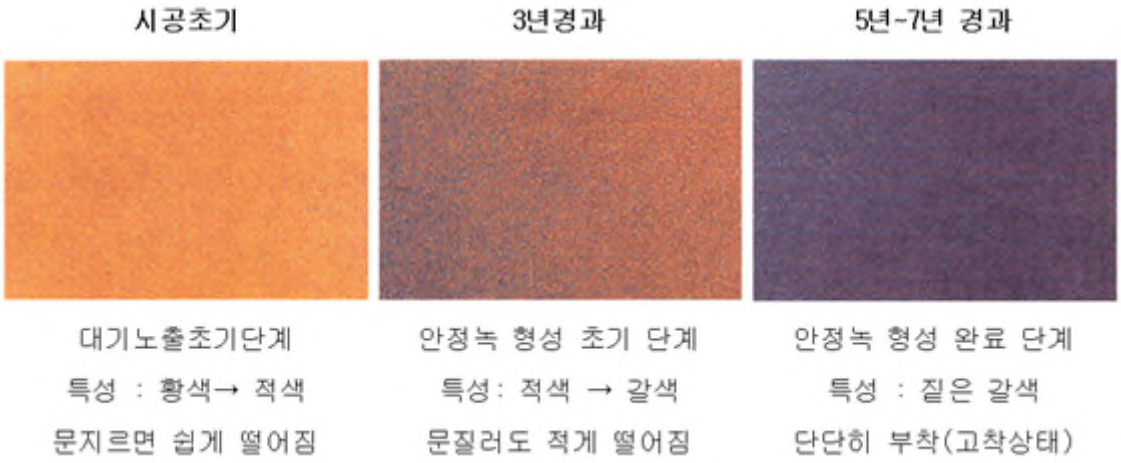
(라) 폴리머함침 콘크리트

입상수지 콘크리트와 마찬가지로 콘크리트 중의 공극을 충전시켜, 불투수성으로 만드는 것이며, 충전재로서 폴리머를 이용하는 것이다. 시공방법은 우선 콘크리트를 충분히 가열하고(370℃), 콘크리트 중의 수분을 증발시킨다. 계속하여 액상의 폴리머를 콘크리트 중의 공극에 침입할 수 있도록 가압한다. 그 후 액상의 모노머를 중합하여 폴리머가 되도록 고체화한다. 이러한 과정을 통해서 콘크리트 중의 공극이 실링되어 강도가 증대하게 된다. 현재까지 이 공법은 실제 교량상판 동의 극히 작은 면적에 대하여 실험적으로 이용되고 있을 뿐이며, 화재 시에는 그 성능이 심하게 상실될 수 있다.

2. 무도장 내후성 강판의 내후성 분석

가. 내후성 강의 기본 원리

무도장 내후성 강재는 Cr, Cu, P 등의 합금원소를 소량(0.1~1.0%) 함유한 저합금강으로 대기환경 하에서의 내식성(내후성)이 우수하다. 사용개시 초기는 우수에 의한 주식(강의 용해), 즉 붉은 녹이 생성하지만, 10년~수십년의 장기사용을 통해 표면에 안정녹층이 형성되어 이후 부식은 거의 정지된다. 일반적으로 녹을 통해 녹을 제어한다고 말할 수 있다. 그러나 내후성 강은 유지관리가 필요 없는(Maintenance Free) 재료로서 일반교량과 고가교량의 교형 또는 조명철탑 등에 사용되고 있다. 그의 사용은 내후성 본래의 특색을 살리는 것으로 적색의 안정한 녹은 자연 배경의 녹색과 조화를 이루고 있다. <그림 12>는 내후성 강재의 시간에 따른 녹 안정화 단계를 나타내고 있다.

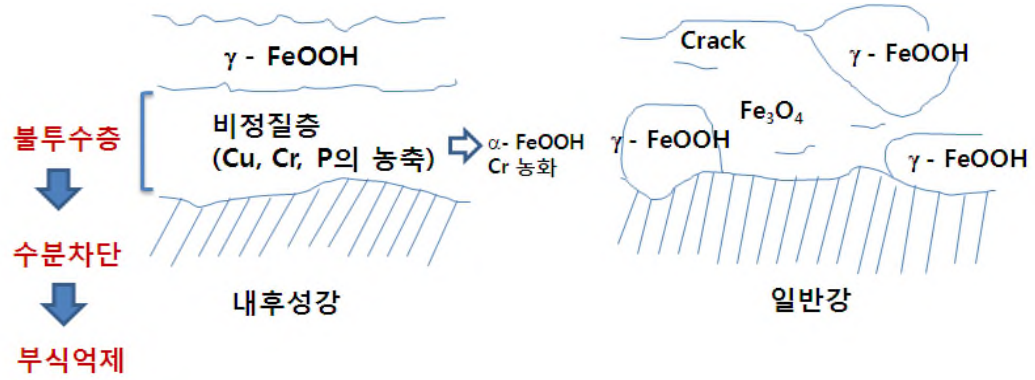


<그림 12> 내후성강재 시간 경과에 따른 녹안정화

특히 공업지대에 있어서 우수한 본래의 내후성능을 발휘하지만, 염해입자가 부착해도 우수에 의해 씻겨 나가지 않는 해안부근의 환경 또는 항상 습윤상태에 있는 지역에서는 내후성강의 특성을 기대할 수 없다.

내후성강의 녹층은 수년정도에서 합금원소를 함유한 X선적인 비결정질인 내층과 γ-FeOOH의 외층으로 구성된 2층 구조를 가진 준안정녹층을 경유하여 수년간의 대기부식을 통해 최종 안정녹층을 형성하게 된다. 그 안정녹층은 내층 α-FeOOH, 외층 γ-FeOOH로 구성되는 2층구조를 만들고, 전자는 상온의 Fe-H2O계로 열역학적인 안정한 최종녹 물질로 된다.

이 내층녹 중에는 Cr이 수% 함유하여 녹의 결정입과 미세환경과 녹층의 치밀환경에 기여하여 녹층의 보호성을 높인다 (<그림 13> 참조).



<그림 13> 내후성강과 일반강의 녹단면도

내후성강의 녹 생성 반응식은 다음과 같다.

$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$ ····· (1)

$H_2O + 1/2\ O_2 + 2e \rightarrow 2(OH)^-$ ····· (2)

과정의 철 용출 반응 후

$Fe^{2+} + H_2O \leftrightarrow FeOH^+ + H^+$

$FeOH^+ + H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2 + H^+$ ····· (3)

$2FeOH^+ + O_2 \rightarrow 2\gamma\text{-}FeOOH$ ·····

$Fe(OH)_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow \gamma\text{-}FeOOH + OH^-$ ····· (4)

Fe는 공기중에서 산소에 의하여 산화되고 공기중 수분은 환원되어 수산화이온을 형성하게 된다. 다시 철이온은 수산화이온과 결합하여 수산화철이 형성이 되고, 그 후, 녹생성 반응에 따라 강표면에는 γ-FeOOH의 주요 구성화합물의 녹층이 형성되고, 그 후, γ-FeOOH의 용해와 재 석출에 따라 내층의 무정형 옥시 수산화철을 주체로 녹층이 생성되게 된다. 이때, 강속에서 용출하는 Cr, P, Cu가 녹층 성상에 좋은 영향을 미치는 것으로 사료되며, 장시간 폭로에 의하여 무정형 옥시수산화철 녹은 숙성하여 열역학적으로 안정한 α-FeOOH로 변화게 되어, 녹층 구성입자가 세밀해져 매우 응집하여 수분을 차단함으로써, 녹의 진행을 지연시키게 된다.

나. 내후성강의 성분과 대기부식의 관계

강의 대기부식에 영향을 미치는 합금성분의 효과는 내후성강의 개발과정에 이루어진 많은 연구로 잘 알려져 있다. 주요 합금원소의 효과는 다음과 같다.

C : 내후성강의 범위에서 C의 영향은 거의 없다. 그 이상 첨가하게 되면 재질의 열화를 가져온다.

Si : 내후성 개선에 약간의 영향을 미친다. Cu 등 다른 원소와 함께 이용 하여야 효과가 있다.

Mn : 내후성 향상의 효과는 미미하다.

P : P는 단독으로도 효과가 크다. 합금원소 가운데 가장 효과가 큰 재질 이지만 용접성에 나쁜 영향을 미쳐 통상 0.15% 이하 첨가하고 있다. 통상적으로 Cu와 같이 사용한다.

S : S는 유해원소이지만 통상 강에는 0.04% 이상 포함시키지 않아 거의 문제가 없다.

Cu : 오랫동안 연구가 되어진 원소로 P에 대하여 내후성 향상에 효과가 있다. Cu는 내후성강의 기본 원소로 반드시 첨가되어지며 그 양은 0.2%~0.4% 범위로 사용된다. 다른 원소와 조합하여 사용되는 경우가 많다.

Cr : 다량 첨가하면 서서히 강의 내후성을 향상시켜 마침내는 스텐레스강에 이른다. 보통 내후성강은 0.4~1%(최고 1.3%)의 첨가한다. 그러나 이 범위에서는 Cr 단독 첨가는 오히려 내후성을 저해함으로 Cu와 병용하여야 효과가 있다.

Ni : Ni도 소량으로 효과는 적지만 다량 첨가하게 되면 내후성이 수직상승한다.

Mo : Ni과 유사한 형태를 띤다.

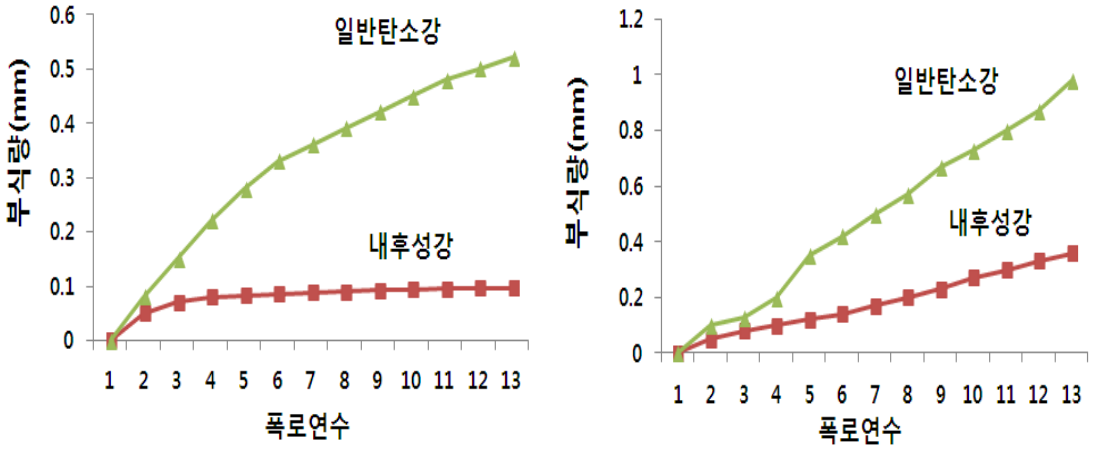
Al : 소량으로는 효과가 없다

다음의 회귀식은 영국의 Hudson이 실시한 60여종 강의 시험결과로 합금 원소의 효과를 해석한 결과 다음의 회귀식을 얻어 합금원소량과 강의 부식속도(C.I) 관계가 정량적으로 구할 수 있게 되었다.

C.I(mil/y)=6.44-1.167(C %)-1.001(Si)-0.269(Mn)-2.410(S)-10.812(P)
-0.744(Ni)-2.438(Cu)-1.182(Cr)

그 외 Ti, Zr, Nb, V등의 미량을 내후성강에 첨가도 하지만 내후성 향상을 위한 목적 보다 재질개선의 목적으로 사용하고 있다.

이상과 같이 강의 내후성을 향상시키는 합금원소로서 Cu, P, Cr, Ni, Mo등이 있지만 내후성강의 성분계로서는 0.3% 정도의 Cu만을 첨가한 함동강과 다른 내식성 향상 원소와 재질개선 원소를 복합 첨가한 것, 용접성 향상을 위해 P을 포함하지 않은 것 등 여러 가지가 있다. 내후성강은 일반탄소강과 비교하여 <그림 14>와 같이 내식성능은 4 ~ 8배 정도 우수한 것으로 보고되고 있다.



(A) 내륙지역 (B) 해안지역

<그림 14> 탄소강과 내후성강의 부식속도 비교 (신일본제철 COR-TEN)

다. 내후성강의 종류와 특징

강은 가격이 싸고 강하며 가공이 쉽다는 등 여러 가지 장점을 가지고 있어 오래전부터 구조물에 널리 사용되어왔지만 쉽게 부식되는 단점으로 다양한 방식법을 이용하여 사용되어져 왔다. 그렇지만, 최근 내후성 강이라는 재료가 개발되어 방식 유지비가 경감되고 구조물의 수명을 늘릴 수 있다는 이유로 업계로부터 주목을 받고 있다. 대기 중의 강은 부식으로 오래전부터 연구되어 강에 미량의 Cu를 첨가하면 내후성이 향상되는 것을 금세기 초부터 밝혀져 왔지만 1916년 미국 재료시험협회에서 260종에 대하여 공업지대, 반 전원지대. 해안지대에서 대규모로 시험을 하였고 1920년에는 U.S.Steel에서 약 30,000개 해당하는 시편을 시험하여 그 결과로 내후성강

(COR-TEN)이 개발되기에 이르렀다. 그 후, 내후성 강재는 일본 및 한국에서 개발되었고, 국내외 내후성강 개발 현황은 <표 16>과 같다. 이러한 내후성 강재의 종류와 특징은 <표 17>과 같고, 용접구조용 내후성 열간압연강재와 고내후성 압연강재의 화학성분과 기계적 성질은 <표 18> ~ <표 21>에 따른다.

<표 16> 국내외 내후성강 개발현황

국가	현 황
미국	o 1933년 내후성강 개발 o 1964년 용접구조용 내후성강 최초 교량 적용 (New Jersey 주 Turnpike) o 1997년 약 4,500여개 교량 실적 보유 및 신설 강교량의 45% 점유(강종대비)
일본	o 1955년 내후성강 개발 o 1967년 내후성강의 무도장 교량 적용 도입 o 1997년 1,500여 교량 실적
한국	o 1987년 내후성강 개발 o 1991년 본격적인 제조 및 시판 o 1992년 국내 최초의 무도장 내후성강교량 적용 o 2004년 15개 교량 건설/13개 교량 설계 및 건설중
기타	o 1969년 무도장 내후성강재 사용 o 1972년 사용 시작, 현재 고속도로 100여 개소 무도장 교량 적용 o 신규 발주 강교량의 90 % 점유율 o 이태리, 스위스, 스페인, 핀란드, 네덜란드, 아랍권 등

<표 17> 내후성강의 종류 및 특징

종류		규격	특징	적용
용접구조용 내후성 열간 압연 강재 (KS D 3529)	도장용 내후성강	SMA00AP SMA00BP SMA00CP	- 경제성을 고려한 내후성강으로 도색 하여 사용 - 같은 도색계를 적용한 경우 일반강에 비해 재도장 주기 1.5~2배 길어짐 해안지역 사용시 일반강에 비해 유리하며, 미관이 중요한 경우 사용가능	무도장 내후성강에 비해 열악한 환경에 사용 (해안) 교량,조명타워 등 해상용 컨테이너, 콘크리트 믹서
	무도장 내후성	SMA00AW SMA00BW SMA00CW	- 내후성이 높으므로 무도장으로 사용할 수 있음 - 재도장이 필요 없음으로 유지관리 비용 절감 및 환경보호에 유리(상수원 보호구역 등)	
			비교적 경제적이고 외관우수	조기에 균등한 외관이 필요한 지역
			가장 경제적이지만 측피박리에 시간 필요	초기 외관이 중요하지 않는 지역
			외관은 도색한것과 동일하고, 도색용 내후성강에 비해 경제적임	외관이중요한 지역 (도심,전원)
고내후성 압연강재 (KS D 3542)		SPA-H SPA-C	- 내후성이 가장 우수한 강재로서 건축용 외장재, 도로 시설재, 컨테이너, 철도 차량 등과 같은 경량구조재로 사용	

<표 18> 용접 구조용 내후성 열간 압연강재 화학 성분 및 기계적 성질

종류와 기호		화학성분								
		C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	기타
SMA400 A, B, C	W	0.18 이하	0.15 ~ 0.65	1.25 이하	0.035 이하	0.035 이하	0.30 ~ 0.50	0.45~ 0.75	0.05~ 0.30	- 각 종류 모두 내후성에 유효한 원소인 Mo, Nb, Ti, V, Zr 등을 첨가하여도 좋다. - 다만, 이들 원소의 총계는 0.15%를 넘지 않는 것으로 한다
	P	0.18 이하	0.55 이하	1.25 이하	0.035 이하	0.035 이하	0.20 ~ 0.35	0.30~ 0.55	-	
SMA490 A, B, C	W	0.18 이하	0.15 ~ 0.65	1.40 이하	0.035 이하	0.035 이하	0.30 ~ 0.50	0.45~ 0.75	0.05~ 0.30	
	P	0.18 이하	0.55 이하	1.40 이하	0.035 이하	0.035 이하	0.20 ~ 0.35	0.30~ 0.55	-	
SMA570 A, B, C	W	0.18 이하	0.15 ~ 0.65	1.40 이하	0.035 이하	0.035 이하	0.30 ~ 0.50	0.45~ 0.75	0.05~ 0.30	
	P	0.18 이하	0.55 이하	1.40 이하	0.035 이하	0.035 이하	0.20 ~ 0.35	0.30~ 0.55		
비고 필요에 따라 위 표에 언급한 것 이외의 합급 원소를 첨가할 수 있다.										

<표 19> 용접 구조용 내후성 열간 압연강재 기계적 성질

종류의 기호	항복강도 N/mm2						인장강도 N/mm2	연신율		
	16 이하	16 초과 40 이하	40 초과 75 이하	75 초과 100 이하	100 초과 160 이하	160 초과 200 이하		두께	시험편	%
SMA 400 A, B, C	245 이상	235 이상	215 이상	215 이상	205이상	195이상	400~540	5 이하	5호	22이상
								16 이하	1A호	17이상
								16 초과	1A호	21이상
								40 초과	4호	23이상
SMA 490 A, B, C	365 이상	355 이상	335 이상	325 이상	-	-	490~610	5 이하	5호	19이상
								16 이하	1A호	15이상
								16 초과	1A호	19이상
								40 초과	4호	21이상
SMA 570 A, B, C	460 이상	450 이상	430 이상	420 이상	-	-	520~720	16 이하	5호	19이상
								16 초과	5호	26이상
								20 초과	4호	20이상
비고 필요에 따라 위 표에 언급한 것 이외에 합금원소를 첨가 할 수 있다.										

<표 20> 고내후성 압연강재 기계적 성질

종류의 기호	강재의 치수	인장시험					굽힘성	
		항복강도 N/mm2	인장강도 N/mm2	연신율		굽힘각도	안쪽 반지름	시험편
SPA-H	두께 6.0mm 이하의 강판 및 강대	355 이상	490 이상	5호	22%	180°	두께의 0.5배	압엽 방향
	형강, 두께 6.0mm를 초과하는 강판 및 강대	355 이상	490 이상	1A호	15%	180°	두께의 1.5배	
SPA-C	-	315 이상	450 이상	5호	26	180°	두께의 0.5배	압연 방향

<표 21> 고내후성 압연강재 화학성분

종류와 기호	화학성분							
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni
SPA-H	0.12이	0.25~	0.60이	0.070~0	0.035	0.25~	0.30~ 1	0.65이
SPA-C	하	0.75	하	.150	이하	0.55	.25	하
비고 1.주문자와 제조자 사이의 협의에 따라 Mn의 상한을 0.60 %로 하여도 좋다. 다만, 형강에 대하여는 Mn의 상한을 주문자·제조자 사이에 협의하여도 좋다. 2. 필요에 따라 위 표에 언급한 것 이외의 합급 원소를 첨가할 수 있다.								

내후성강은 크게 용접구조용 내후성강과 고내후성 압연강재로 나눌 수 있다. 즉, P를 포함하는 내후성강(KS 고내후성 압연강재)은 용접 후, 냉각 중에 고온부에서 이른바 고온 갈라짐이 생기기 때문에 판의 두께를 얇게 하여 갈라짐을 방지하고 있다.

P를 포함하지 않은 내후성강(용접구조용 내후성열간압연강재)은 C, Mn을 적게하고 Mo, V, Ti, Nb, Zr 등의 강화원소를 미량 첨가하여 소정의 강도와 용접성의 저하를 잡고 SM재(용접구조용강)와 같은 정도의 특성을 가지도록 하고 있다. 또, 내후성강의 용접에 필요한 재료로서 그 전용 피복아크용접봉, sub merge 아크 용접잴효, 탄산가스 실더아크 용접재료 등이 시판되고 있다. 국내 KS의 내후성강재의 종류는 <표 22>와 같이 외국규격(JIS, ISO)과 부합되어 있다.

<표 22> 내후성강재 국내·외 표준

KS	JIS	ISO
KS D 3529 용접구조용 내후성 열간압연강재	JIS G 3114 용접구조용 내후성열간압연강재	ISO 5952 Continuously hot-rolled steel sheet of structural quality with improved atmospheric corrosion resistance
KS D 3542 고내후성 압연강재	JIS G 3125 고내후성압연강재	ISO 4952 Structural steels with improved atmospheric corrosion resistance

라. 내후성 강의 적용환경 및 사용방법

(가) 내후성 강의 적용 환경

무도장 내후성 강의 적용에 있어서 안정녹 형성의 성패는 일차적으로 가설지역의 환경조건에 좌우된다. 안정녹 형성에 영향을 미치는 주요 환경인자는 대기 중의 염분량, 강재표면이 젖어있는 시간, 그리고 산화물의 농도 등이다.

① 적격 조건(생성조건)

○ 기후가 비교적 건조하거나 해안 지역에서 2Km 이상 떨어진 곳

○ 일조(간접반사 포함)를 받는 곳

○ 적당한 강우를 받는 곳(적당한 강우와 건조의 반복)

○ 해안의 염분 및 아황산가스등의 유황산화물에 장기간 노출되지 않는 곳

○ 생성된 안정녹을 박리시키지 말 것

② 부적격 조건

○ 비래염분량이 0.5mg/dm2/day 이상이고, 해안에서 2km 이하인 곳

○ 연간 강표면이 젖는 시간이 60%를 초과하는 곳

○ 유황산화철(SO3)의 초기단계 오염수준인 2.1mg/dm2/day를 초과하는 곳

○ 물이 고이거나 먼지가 많이 모이는 구조물

○ 구조물 하부가 터널과 유사한 구조물

○ 구조물 하부와 하천의 간격이 3.0m이하인 곳

다음의 <표 23>은 일반 강교량과 대비시켜 무도장 내후성 강교량의 적용에 있어서의 유의할 사항을 정리하였다.

<표 23> 일반강교량 대비 무도장 내후성 강교량에서 유의할 사항

항 목		일반강교량	무도장내후성강교량
계획	사용재료 강종	SS재 또는 SM재(1997년 개정) SWS재 → SM재 KS D 3515	SMA재중의 W재
	용접재료	일반 용접재료	내후성강용 용접재료
	볼트재료	일반 고장력볼트	내후성강 고장력볼트
	적용환경	제한없음	0.1mdd 이하(비례염분량)
	최소형하공간(하천)	0.6~2.0m	유수:2.5m 정체수:3.0m
	표면처리(블라스팅)	흑피제거(블라스팅)후 도장	초기 균일한 외관이 요구되는 경우와 교량 하부에 민가 가옥이 있는 경우에는 흑피를 제거
설계	부식두께	고려안함	원칙적으로 고려안함
	신축이음장치	통상 비배수형식 사용	비배수형식 사용
	주형간공간		최소 40cm 공간확보

항 목		일반강교량	무도장내후성강교량
	주형단부	전면도장 실시	만일의 누수에 대비해 부분도장 필요
	교좌면의 경사	통상 실시하고 있지는 않으나 배수경사를 두면 유리함	빗물체수를 방지하기 위해 2~4% 경사
	주부재의 상자형교	내부 물고임 방지를 위해 배수구멍설치	일반 강교량과 동일
	I-형강		틈새와 오목한 구석을 최소화하는 설계
	트러스교		격점부는 밀폐구조로 하고 사재 최하단에 배수구멍 설치
	볼트이용성계 최대 중심간격	피치 = 12t, 게이지 = 24t	피치 = 12t, 게이지 = 12t
	최대 연단거리	150㎜이하	50㎜이하
	연결관 설계	통상3매판	
	피로설계-단순부재	A등급	B등급으로 낮춤
	기타 피로등급		일반 강교량과 동일
	배수관	무도장 강교량의 경우와 같이 적용하면 유리함	주형 하부플랜지 하단아래 300㎜이상 연장하고, 교대/교각 상에서 끝나지 않도록 함

마. 내후성 강의 사용 방법

(1) 무도장 사용

원래 내후성 강은 대기 중에서 내식성이 뛰어나 그대로 사용하여도 좋은 것은 당연하다. 사실 미국에서는 <그림 15>와 같이, 십 수 년 전 부터 대형 빌딩과 교량 등에서는 도장 등의 처리 없이 무도장으로 사용되어져 왔다. 1964년 Deere & Co. 본사 빌딩(시카고 교외), 1965년 Chicago Civic Center, 뉴욕 교외에 있는 수많은 육교(유료 고속도로) 등은 도장처리 등이 되지 않은 무도장 사용의 좋은 사례다.



<그림 15> 국내외 무도장 내후성 강의 사용 예시

다만, 무도장으로 사용이 가능한 곳은 그 토지의 기후가 비교적 건조하거나 해안 지역이 아닌 곳에서의 사용이 적합한 경우로 미국에서도 그 예를 얼마든지 찾아볼 수 있다. 전술한 바와 같이 대기 중 내후성강의 내식성은 환경에 따라 크게 차이가 있다. 따라서 공업지대와 해안 등의 부식성이 심한 환경과 음달, 습도가 높거나 결로가 되기 쉬운 장소에서의 무도장 사용은 충분한 타당성 조사 등의 대책이 필요하다. 반대로 전원과 산간지역 등 부식성이 약한 곳에서는 무도장 사용도 가능하다. 무도장 사용이 성공한 구조물은 외관도 암갈색의 완전한 색조를 띄고 의장적으로도 우수하다.

일본에서는 미국보다 조금 늦게 무도장 사용이 시작되었지만 일반적으로 미국보다 환경이 열악하며 부식이 심하고 인구밀도가 높아 폭로 초기의 녹물과 녹의 비산으로 인한 오염 문제가 발생하는 등의 이유로 지금도 무도장 사용의 예는 극히 드문 실정이다.

(2) 도장 사용

내후성강의 도장 사용은 방식과 외관의 미감을 목적으로 한 것으로 지금까지 내후성 강의 사용에 있어서는 도장 사용이 가장 많다. <표 24>는 일반 강과 내후성강의 도장 성능 비교자료로써, 내후성강에 도장을 적용함으로써 도막에 발생하는 녹, 도막 아래의 부식, 흠에 의한 녹의 확산이 적은 등의 장점과 도장 수명이 길어져 그 결과 재도장까지의 기간을 연장할 수 있는 장점이 있다. 그러나 내후성강의 도장 사용에 있어서 도막의 열화가 적다고 하여 비용절감을 위하여 도장을 간략하게 하여 품질을 저하시켜서는 안 된다. 도막의 품질이 떨어지면 내후성강의 도장효과가 발휘되기 전에 녹이 발생하게 된다.

<표 24> 도장 성능 비교

도 장 상 태	부 식 율(mg/100㎠/일)		비 율 (A/B)
	일반강(A)	내후성강(B)	
원판	212	13	16
원판에 직접 도장	55	1	55
원판에 직접 도장(X자형 스크래치)	97	1	97
인산염처리 후 도장	26	0.3	87
인산염처리 후 도장(X자형 스크래치)	40	0.3	133
유기질 피막처리	210	7	30
인산염처리후 유기질 피막처리	133	6	22

(3) 녹안정화 처리

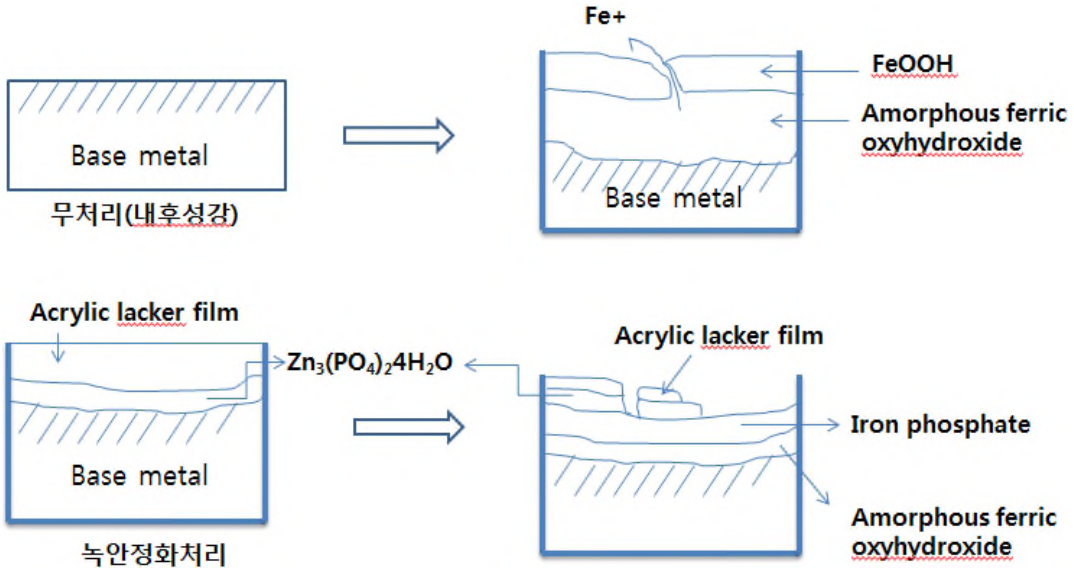
내후성강을 도장하지 않고 사용할 때 초기에 발생하는 녹물과 흑피로 인한 주변오염을 방지하고 녹안정화를 촉진시키기 위해 강판 표면에 일정한 피막처리를 실시

녹안정화 처리는 최초 피막 처리 비용은 들지만 추후 무도장 사용과 마찬가지로 탄소강 보다 도막에 발생하는 녹, 도막 아래의 부식, 흠에 의한 녹의 확산이 적은 등의 장점으로 도장 수명이 길어져 그 결과 재도장까지의 기간을 연장할 수 있다.

흑피제거 => 인산염 피막처리 => 유기질 피막처리

- 표면처리 : SIS Sa 5/2 이상 Blasting - 하도코팅 : RIMA-3 코팅재 (무기 Zn-Al-Mn계) 사용, 도막두께 75 ㎛ - 건조처리 : 상온조건 8시간 유지 - 상도코팅 : RIW 2 코팅재(고안료 부틸랄수지도료) 사용, 도막두께 10 ㎛ - 건조처리 : 상온건조 2시간 유지. 단, 도막손상부위는 Touch up-coat

녹안정화처리법으로는 인산염계처리, 산화철·인산계 처리, 이산화망간계 처리가 있지만 인산염계 처리가 가장 일찍 개발되어 실적도 많다. 이러한 처리법은 처리공정에 차이가 있고 인산염계 처리는 화성처리를 한 다음 얇은 도막처리를 하고 산화철·인산계 처리 및 이산화망간계 처리는 통상 도장법고 거의 같다. (다만 차이점은 막의 두께가 얇다)



<그림 16> 내후성강 녹안정화 처리와 무처리의 표면 변화 모식도

녹안정화처리를 한 내후성 강에 생성하는 녹 층의 구조를 보면 <그림 16>의 녹 층 단면 모식도와 같이 처리재의 하층부 녹(지철과 밀착된 부분)에는 무 처리재와 같은 모양의 비정질 녹(무정형옥시수산화철 : Amorphousferric oxyhydroxide)이 생기며, 또 상층부의 녹은 처리법의 종류에 따라 약간의 차이가 있지만 처리막 가운데에 부식생성물 녹이 일종의 방청피막을 형성하여 외관상 무처리재의 녹보다 치밀하고 균일하다. 이와 같이 녹 안정화 처리재로 인한 녹은 크게 2층 구조로 대별되며 이러한 부식방지작용에 의해 강 자체를 보호하게 된다. 녹안정화처리법의 이용범위는 확대되어 종래의 도장사용, 무도장과 완전히 같지만 환경과 구조물의 종류에 따라 처리내용도 조금씩 변경되어 실시되고 있다.

바. 내후성 강재의 보수 방법

내후성 강재의 보수 방법으로는 크게 도장에 의해 도막을 형성하는 방법과 용사에 (thermal spraying) 의한 내식성 피막을 형성하는 방법이 현재까지 주로 쓰이고 있다. 이를 살펴보면 다음과 같다.

(1) 도장에 의한 방법

(가) 전처리

○ 해머 등으로 녹을 제거하고, 염부 제거 후 blast 처리 또는 진동 공구처리

○ 녹속의 염분을 제거하기 위해 수세 후, 건조

○ 목표 Grade 블라스트 처리 : ISO 8501-1 Sa 2, Sa 21/2

○ 목표 Grade 진동공구 처리 : ISO 8501-1 St3

(나) 도 장

스프레이 도색으로, 각 공정 도색 간격은 1일, 최종도장에서 재도장까지의 건조는 약 20일

○ 1층 : 후막형 유기 징크리치 페인트 755㎛

○ 2층 : 약 용제형 후막형 변성 에폭시 수지 도료 125㎛

○ 3층 : 약 용제형 후막형 불소수지도료 50㎛

(2) 용사에 의한 방법

용사(thermal spraying)를 이용한 방법의 작업 절차는 <표 25>와 같다. 이는 가스 프

레임과 전기 아크 열원을 이용하여 금속(Zn, Al, Zn-Al 합금등)을 용융하여 강재표면에 흡착시켜 50 ~ 400㎛ 정도의 내식성 피막을 형성시켜 방식하는 방법으로, 최근 들어 유럽에서 해안지역의 유전시설, 군수설비, 교량 등에 적극적으로 이용되고 있다.

<표 25> 용사 보수 작업 절차

작업 순서	작업 내용
염분제거 (수세)	- 교량 표면의 염소이온의 농도가 100ppm 이상인 경우 고압 세정기로 세정
블라스트 처리 (녹제거)	- 기존 도막과 녹을 제거. 흑상의 단단한 녹이 블라스트 공법으로 제거되지 않는 경우 전동공구와 수공구(타격공구)를 이용하여 녹을 제거. 염소이온 농도가 100ppm이하임을 확인 표면 Sa2
블라스트 처리 (거칠기 조정)	- 용사 공정의 밀착력 향상을 위하여 표면은 Sa3 정도로 거칠게 조정 알루미나 grit blast
용사	- 비래 염분의 영향이 심한 환경에서는 AlZn 합금 용사 사용피막두께는 최소피막두께 150 ㎛ (평균 200 ㎛), 가스 용사건 사용
봉공처리	- Zn-Al 합금 용사 후 피막의 구멍을 메우는 작업으로 변성 에폭시 수지를 붓이나 롤라를 이용하여 1회 칠함
도장	- 1층 에폭시 수지 하도 표준 도막 두께 60 ㎛ 2회 - 2층 폴리우레탄 수지 중도 표준 도막 두께 30 ㎛ 1회 - 3층 폴리우레탄 수지 상도 표준 도막 두께 25 ㎛ 1회

3. 기존 교량의 부식현장 조사 및 평가

가. 현장 조사

(1) 주변환경 조사

대기 중에서 모든 금속은 부식된다. 그것은 대기 중의 물과 산소의 작용에 의한 것이 주요인이지만 <표 26>의 대기 중에 존재하는 부식영향인자가 부식을 촉진하는 영향이 크다. 대기 중에 있어서 비, 눈, 결로, 기온, 습도, 해염입자 및 대기 중의 유황산화물 등이 주요 부식인자로 알려지고 있다. 특히 다음의 경우에는 무도장 강재의 안정녹층의 형성여건이 불리하므로 본 과업에서는 교량이 설치된 지역의 환경분석을 통해 안정녹 생성여부 기준을 제시코자한다.

○ 해안지역 (본 교량의 경우에는 해당 안됨)

○ 염소성분을 함유한 제설제의 살포 유무

○ 누수 및 체수 발생부

○ 상자형 내부가 연중 습한 환경인지 유무(상대습도 80% 이상인 시간이 연중 5,500시간 이상인 경우)

<표 26> 교량의 위치별 환경에 대한 측정항목의 예

항 목	단 위	측정기기
기온	℃	온도계
상대습도	%	습도계
강우량	mm	우량계
오존농도	ppm, mol/m^3	오존농도측정기
이산화황농도	ppm, mol/m^3	SO2메타
이산화탄소농도	ppm, mol/m^3	흡광도계
황화수소농도	ppm, mol/m^3	흡광도계

(2) 외관에 의한 현장조사

외관에 의한 조사에서 안정녹의 판정기법은 현재 별도로 수립된 기준은 없다. 따라서 본 과업에서는 외관조사에 의해 녹의 색조, 녹의 조밀도, 녹의 색변화를 관찰하여 안정녹이 형성되고 있는 가를 4단계로 평가하여 판정하고자 한다.

이러한, 육안 점검에 의한 녹의 평가는 전문적인 지식과 경험을 필요로 하기 때문

에 상당히 어려운 것이 사실이지만 장기적인 모니터링을 통해 <표 27> 및 <표 28>과 같이 판정기준을 설정하여 평가하고 있다.

<표 27> 녹의 색조에 의한 외관조사 평가 예

평 가	강재표면의 외관
3	흑갈색
2	갈색부터 흑갈색
1	적색부터 갈색
0	황색부터 적색

<표 28> 녹의 조밀도에 의한 외관조사 평가 예

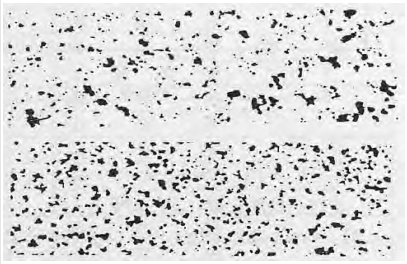
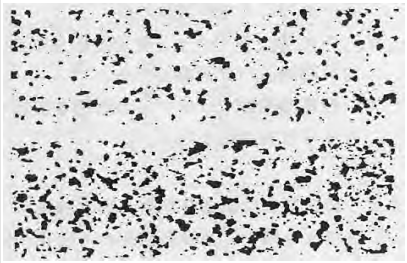
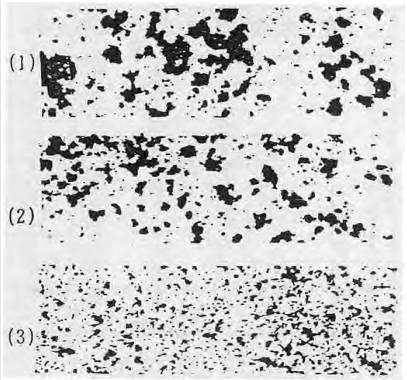
평 가	강재표면의 외관
3	전체적으로 치밀한 녹의 분포
2	치밀한 녹에 두껍고 큰덩어리의 녹이 혼재(混在)
1	두꺼운 녹에 가늘고 얇은 녹이 혼재
0	조잡한 녹인 분포

(3) 셀로판 테이프법에 의한 현장조사

본 연구에서는 외관조사에 의한 또 다른 방법으로 폭 24mm의 셀로판 테이프를 이용하여 테이프에 묻어 나오는 강재표면의 녹입자 크기와 양을 기준으로 안정녹의 형성 여부를 간접적으로 측정하는 방법을 적용한다. <표 29>는 셀로판 테이프법에 의한 평가방법의 예를 나타내었다.

<표 29> 셀로판 테이프법에 의한 평가방법의 예

종류 / 평가	녹의 상태	녹의 표본
3	안정녹이 형성되고 있는 상태이며 가는 녹이 분산해 있다. 색은 흑갈색이다.	

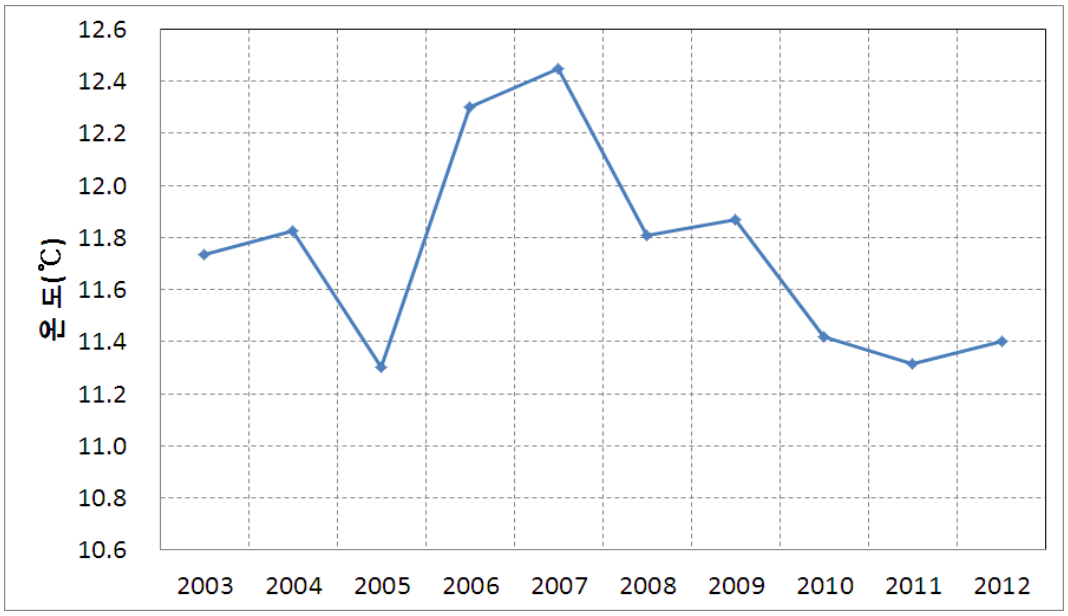
2	녹이 안정화 방향으로 향하고 있는 상태. 가는 녹입자에 약간 큰 입자의 녹이 존재한다. 색은 흑갈색이다.	
1	불안정 녹층이 형성되어 가는 상태. 큰 입자의 녹에 약간 가는 녹입자가 존재한다. 색은 적갈색부터 약간 흑갈색에 가깝다.	
0	불안정 녹의 형성이 진행중인 상태. 녹입자는 조잡하여 박리되기 쉽고 붉은 녹이 많이 존재해 있다. (1) 큰 녹입자는 박리되기 쉬운 조잡한 것으로 색은 암갈색이다. (2) 큰 녹입자는 (1)과 같고 붉은 녹의 가는 입자가 많이 보인다. (3) 가는 녹은 박리되기 쉬운 붉은 녹으로 불안정녹 형성의 초기 단계	

(4) 외관 조사의 결과 및 분석

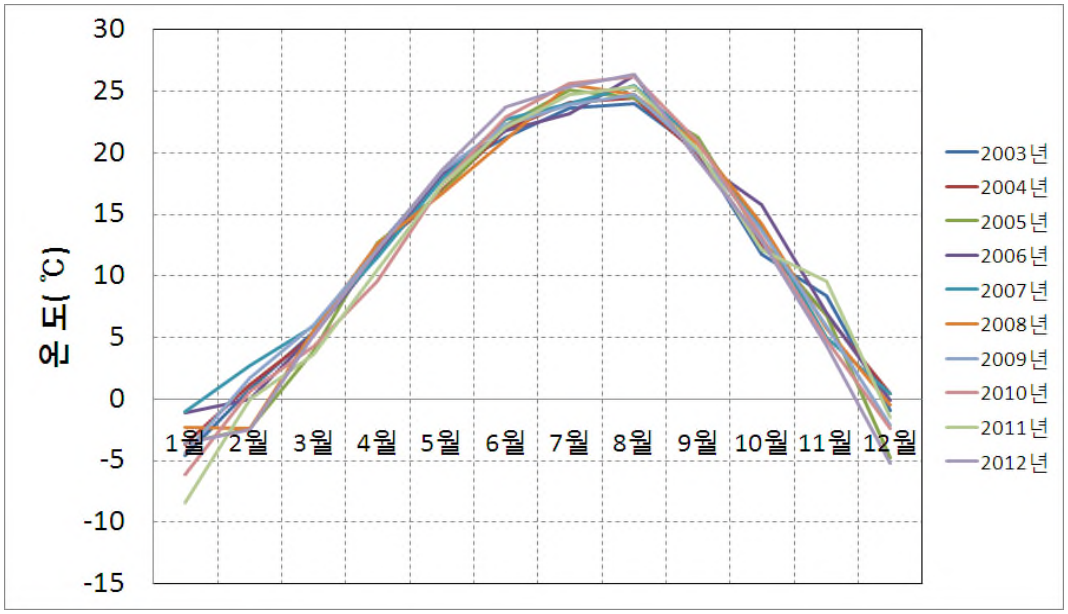
(가) 교량 주변환경 분석 및 평가

금속재료는 대기 중에서 물과 산소의 작용에 의하여 주로 녹이 발생하게 된다. 또한 이런 부식은 대기 중에 존재하는 부식영향인자가 부식을 촉진하는 효과도 부여하게 된다. 따라서 본 과업에서는 무도장 내후성 강교량(신양수대교)이 설치된 양평 주변의 습도와 온도에 대한 정보를 바탕으로 내후성 강재에 생성된 녹의 안정성을 분석하려 한다. 따라서 본 연구에서는 양평지역의 기후에 대한 기상청의 자료에 의해 아래와 같이 양평지역의 부식에 대한 환경조건을 수집, 분석하였다.

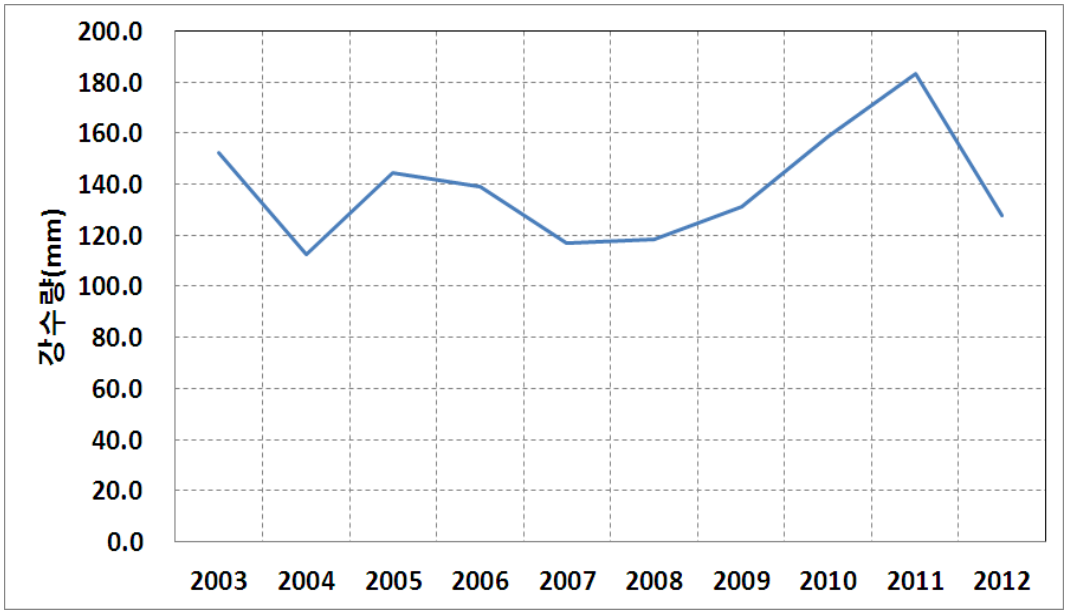
양평지역 평균기온의 경우 <그림 17>과 같이 2003년부터 11~12℃를 나타내고 있다. 또한, <그림 18>~<그림 22>과 같이, 최근 10년간의 강수량을 보면 2010년부터 2012년 사이의 많은 강수량으로 인하여 상대습도가 증가됨을 알 수 있으며, 전체적으로 상대 습도가 높게 나타난다. 특히, 겨울철에도 60% 이상의 습도를 유지하는 것으로 나타나며, 겨울철의 높은 습도는 강재표면에 서리와 같은 습기의 유착과 강재 내부와 외부의 온도차에 의한 결로현상 등을 유발시켜 강재의 부식을 촉진시키게 된다. 이는 양평군 양수리가 북한강과 남한강의 합류지점으로 상대습도가 타지역에 비하여 높기 때문이며, 이와 같은 환경조건은 철의 부식에 필요한 습기와 산소의 공급으로 강재의 안정녹 형성을 저해시키게 된다. 그리고 겨울철에 사용하는 제설제는 교량의 수명을 단축하게 된다. 그러나 교량은 장기간에 걸쳐 사용하고, 유지관리 해야 하기 때문에 기상청의 자료를 참고해서 분석한 부동태 피막 형성을 기준으로 평가한다.



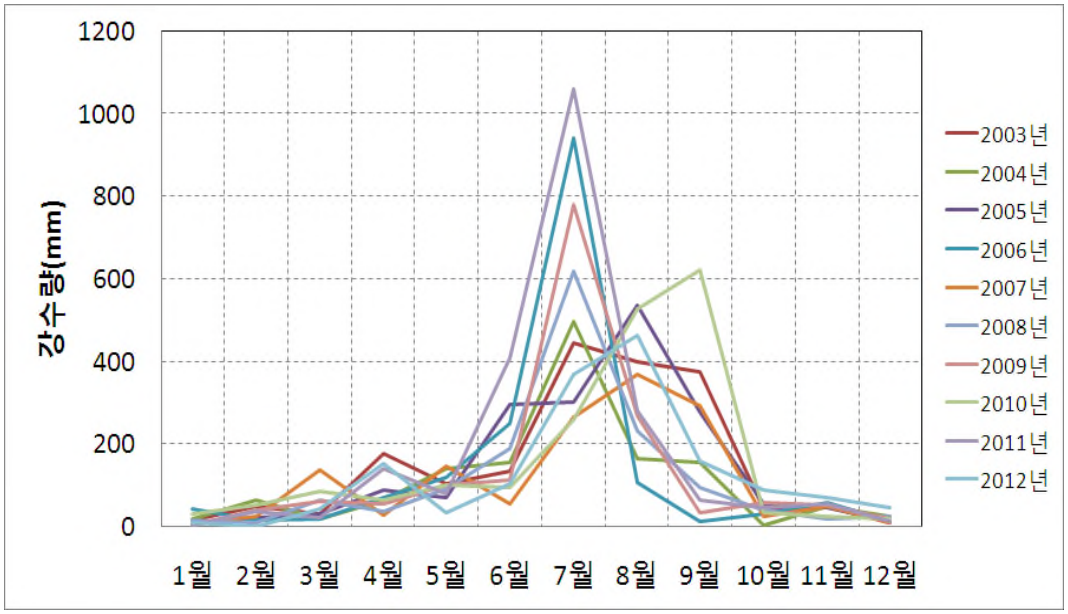
<그림 17> 양평지역 10년간 연평균 기온변화



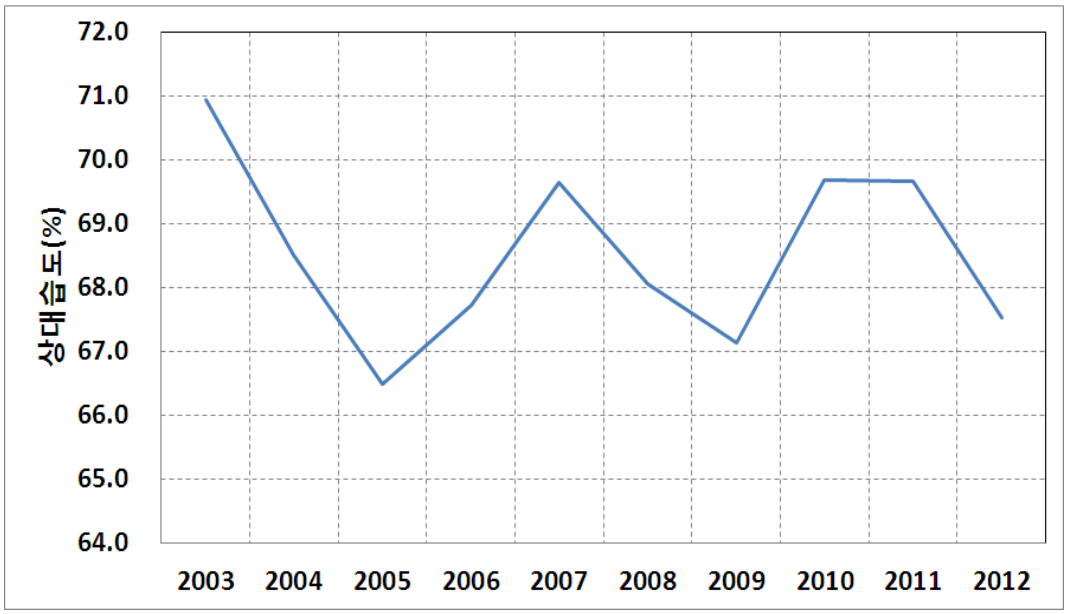
<그림 18> 양평지역 10년간 월별 기온 변화



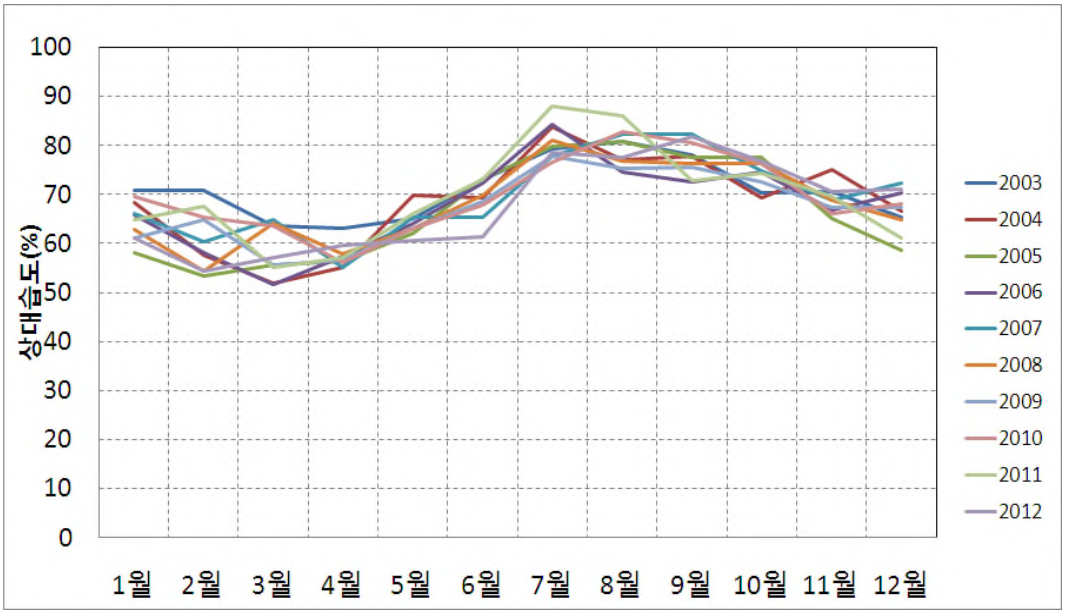
<그림 19> 양평지역 10년간 평균 강수량 변화



<그림 20> 양평지역 10년간 월별 강수량변화



<그림 21> 양평지역 10년간 연평균 상대습도변화



<그림 22> 양평지역 10년간 월별 상대습도 변화

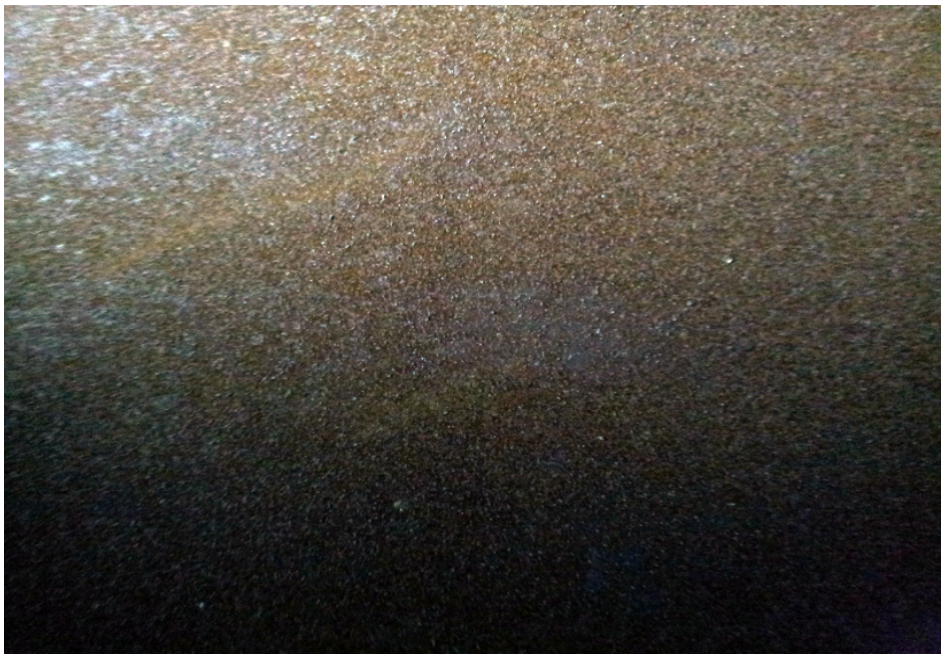
(나) 교량의 부동태화 조사

신양수대교 무도장 강교량에 대하여 무도장 내후성 강재의 부식상태를 중심으로 육안점검에 의해 부동태 피막 형성상태를 실시하였다. 육안점검에 의한 외관조사로서 안정녹의 판정기법은 녹의 색조, 녹의 조밀도, 녹의 색변화를 관찰하여 안정녹이 형성되고 있는가를 <표 27> 및 <표 28>과 같이 4단계로 평가하여 판정하였다. 또한 <표 29>에 나타낸 셀로판 테이프법에 의한 평가방법으로 현장에서 폭 24mm의 셀로판 테이프를 이용하여 테이프에 묻어 나오는 강재표면 녹입자의 크기와 양을 기준으로 안정녹의 형성 여부를 간접적으로 평가하였다.

신양수대교는 한강수면 바로 위에 존재하고, 년중 안개 일수가 잦아 다른 교량보다 습도가 높으므로 강재의 부식에 대해서는 불리한 환경적 여건을 갖고 있다.

신양수대교의 box gider 내부의 부식상태 사진은 <사진 1>~<사진 12>와 같다.

사진 1



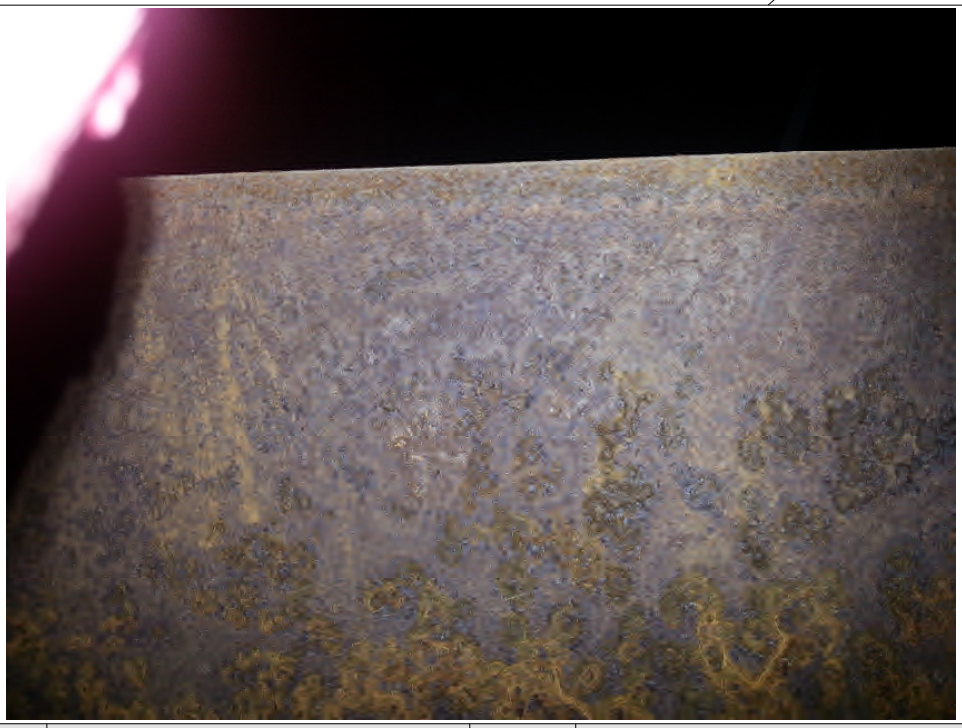
위치	36경간	현황	안정녹 흑갈색

사진 2



위치	37경간	현황	결로 흔적

사진 3



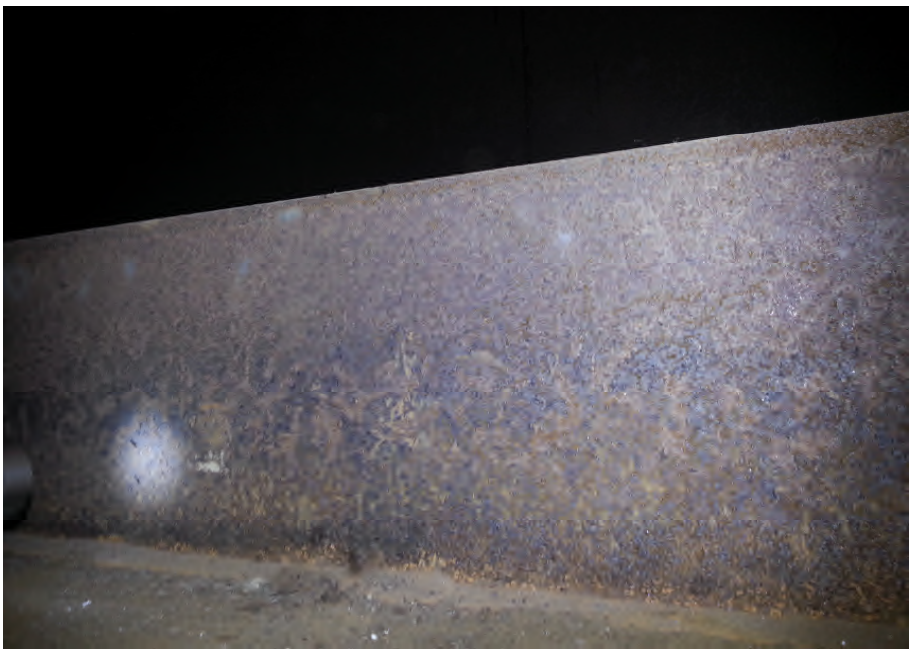
위치	37경간	현황	흑피 탈락

사진 4



위치	36경간	현황	상부 불안정 녹

사진 5



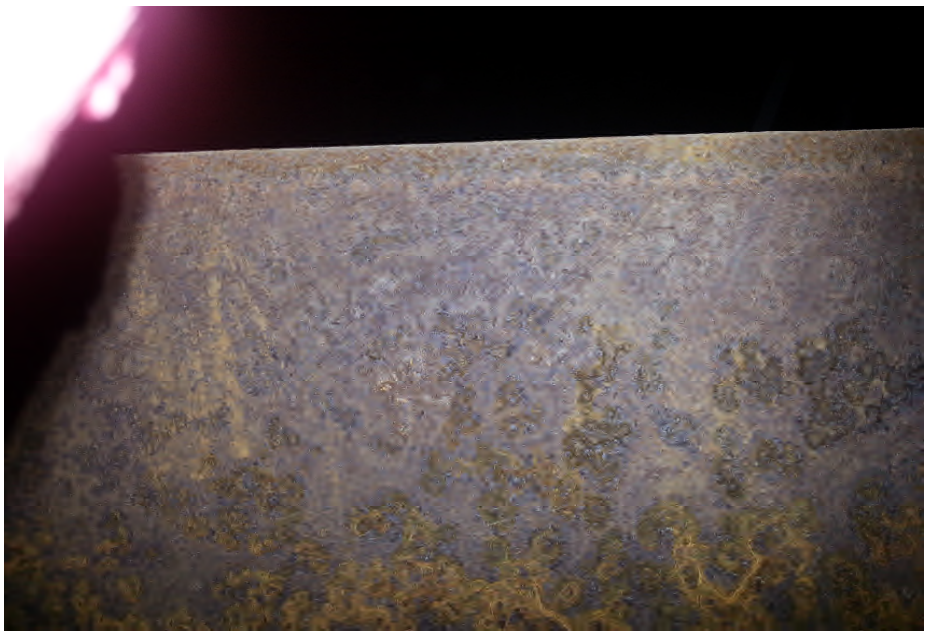
위치	37경간	현황	흑피탈락, 토사퇴적

사진 6



위치	36경간	현황	바닥판 부착 상태

사진 7



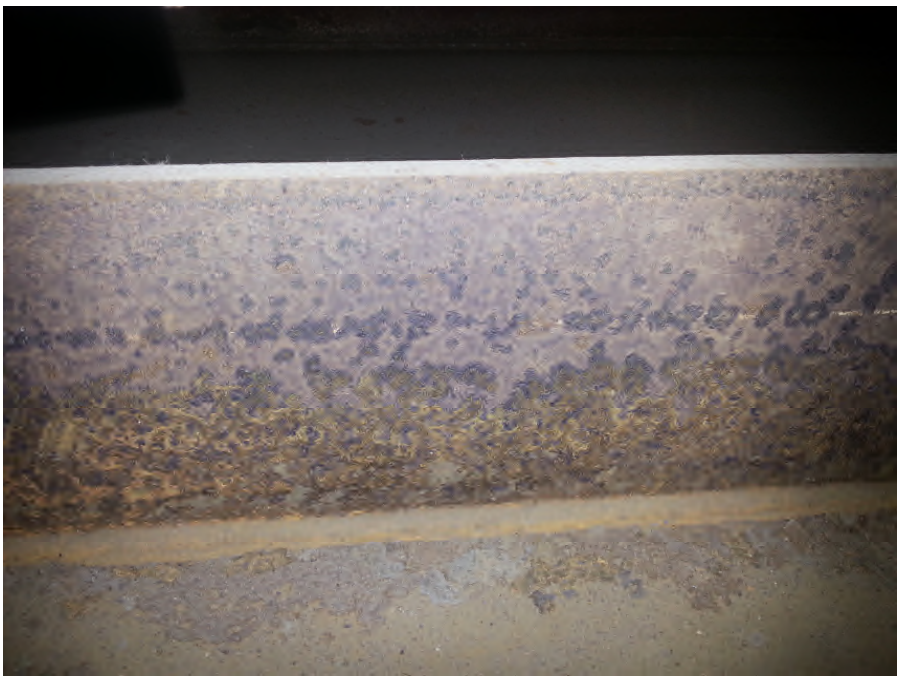
위치	37경간)	현황	흑피 탈락

사진 8



위치	37경간	현황	용접부 불안정 녹

사진 9



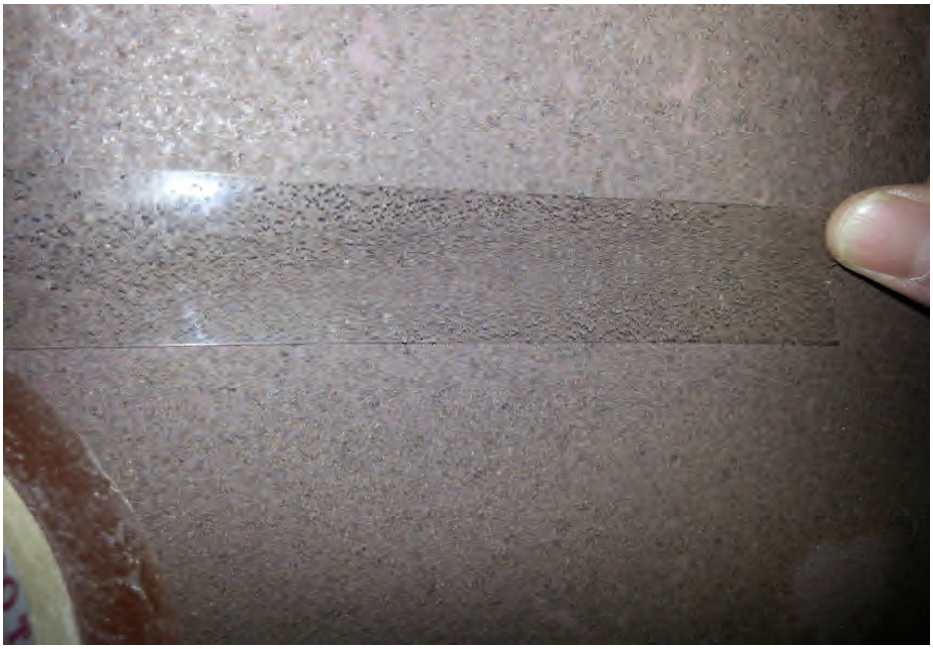
위치	37경간	현황	불안정녹,흑피소량탈락

사진 10



위치	37경간	현황	셀로판테이프 평가

사진 11



위치	36경간	현황	안정녹 셀로판테이프 평가

사진 12



위치	37경간	현황	불안정녹 테이프 평가

또한, 박스 거더 내부의 두께 측정 결과는 <표 30>과 같다.

<표 30> 신양수대교 두께측정 평가

교량	위치	도면두께(㎜)	실측두께(㎜)	변화량	변화율(%) /제작 오차율 반영(5%)	평균변화량 (%)
36 경관	상부	12	11.12	0.88	4.27	4.31
		12	11.25	0.75	4.38	
		12	11.16	0.84	4.30	
	하부	12	11.24	0.76	4.37	4.32
		12	11.20	0.80	4.33	
		12	11.12	0.88	4.27	
	우측면	12	11.59	0.41	4.66	4.60
		12	11.42	0.58	4.52	
		12	11.55	0.45	4.63	
	좌측면	12	11.52	0.48	4.60	4.54
		12	11.37	0.63	4.48	
		12	11.46	0.54	4.55	
37 경관	상부	12	11.35	0.65	4.46	4.33
		12	11.15	0.85	4.29	
		12	11.07	0.93	4.23	
	하부	12	11.36	0.64	4.47	4.43
		12	11.27	0.73	4.39	
		12	11.32	0.68	4.43	
	우측면	12	11.43	0.57	4.53	4.59
		12	11.51	0.49	4.59	
		12	11.60	0.40	4.67	
	좌측면	12	11.46	0.54	4.55	4.53
		12	11.56	0.44	4.63	
		12	11.30	0.70	4.42	

<표 30>의 결과는 <사진 13>~<사진 14>와 같이, 도막두께 측정기를 활용해 측정되었다.

사진 13



두께 측정 사진

사진 14



두께 측정 사진

<사진 1>~<사진 12> 및 <표 30>에서 보듯, 상부/하부판이 측면 보다 부식이 빠르게 진행되고 있음을 알 수 있었고, 이는 우수의 영향 및 겨울철의 염화칼슘에 의한 상판의 부식과 채수에 의한 바닥판의 부식이 결로에 의한 측면판의 부식 보다는 큰 영향을 주는 것으로 사료된다.

교량 외부 외관조사 방법을 활용한 신양수대교의 평가결과는 <표 31>과 같다.

<표 31> 신양수대교 외관조사 및 평가

교량명 점검항목	위 치	녹의 조잡성	녹의 색조	셀로판테이프 에 의한 평가	종합평가	비 고
박스 거더 내부 육안평가	상부	2	2	1	불안정녹, 적갈색	36경관 G2
		1	1	1	불안정녹, 붉은녹	
		1	2	2	불안정녹, 적갈색	
	하부	1	1	1	불안정녹, 붉은녹	
		1	2	1	불안정녹, 적갈색	
		2	1	1	불안정녹, 적갈색	
	우측면	3	2	3	불안정녹, 적갈색	
		3	3	3	안정녹, 흑갈색	
		2	2	2	불안정녹, 적갈색	
	좌측면	3	2	2	안정녹, 흑갈색	
		3	3	2	안정녹, 흑갈색	
		2	2	2	불안정녹, 적갈색	
	상부	1	1	1	불안정녹, 붉은녹	37경관 G2
		2	2	2	불안정녹, 적갈색	
		2	1	2	불안정녹, 적갈색	
	하부	1	2	1	불안정녹, 적갈색	
		2	1	1	불안정녹, 적갈색	
		1	2	1	불안정녹, 적갈색	
	우측면	2	2	2	불안정녹, 적갈색	
		2	3	2	불안정녹, 적갈색	
		3	3	3	안정녹, 흑갈색	
	좌측면	2	2	2	불안정녹, 적갈색	
		2	3	3	안정녹, 적갈색	
		3	2	3	안정녹, 흑갈색	

전체적으로 표면에는 산화피막이 흑색으로 나타나 안정된 녹층을 형성하고 있으나, 콘크리트 교량과 접하는 부분과 교량의 단부에서는 신축이음부의 누수 흔적으로 인한 불안정한 녹층의 형성이 우려된다. 따라서 교량단부와 콘크리트 교량과의 연결부분은 적절한 대책이 필요하다고 판단된다.

교량의 박스 내부는 교량이 전체적으로 수면 위에 위치하기 때문에 국부적으로 불

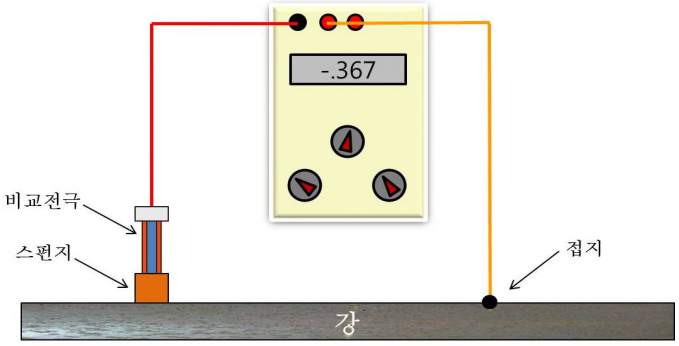
안정한 녹층이 형성되고 있는 것을 알 수 있었다. Box girder 내부의 내후성 강재의 표면을 관찰하면 안정녹층이 형성된 부분은 녹입자가 미세하고, 치밀하게 녹이 형성되어 있었으나, 결로, 우수의 유입으로 국부적으로 불안정 녹층이 형성된 부분은 녹입자가 거칠고, 크며, 부분적으로만 녹이 형성되어 있었다. 상자 내부의 하부 플랜지에서 층상 박리녹이 다수 발견되었고 박리된 흑피가 다량으로 쌓여 있었다.

(다) 전위에 의한 부식정도의 평가 방법

자표면전위란 금속이 접하고 있는 환경에서 금속 표면이 유지하는 전위를 말하며, 금속표면에서 양극, 및 음극 반응이 평형을 이룰 때의 리닥스 전위로 결정한다. 이러한 자연전위는 환경성분이나 금속 표면상태에 따라 변할 수 있는데 부식평가를 하기 위해서는 같은 조건에서 표면전위를 측정하여 측정치를 서로 비교 할 때 구하고자하는 근사치를 얻을 수 있다. 또한 이렇게 측정된 표면 전위 측정법은 부식평가의 주요자료로 제시할 수 있으나 부식 속도 평가에는 다소 미흡하다.

다만 인접해서 측정된 자료를 한데 나타낸 표면전위 분포도는 표면간의 전위차를 계산 할 수 있기 때문에 부식정도의 평가에서 반드시 수행해야 할 과제이다. 그러나 이러한 표면 전위차 측정에 대한 부식평가 기법이 철근 부식 진단에서는 필수사항이나 무도장 교량과 같은 나철판 표면의 부식평가에선 결정적인 평가자료가 될 수 없다. 다만 표면의 부동태 피막 형성 정도가 다른 상태에서 부위별, 표면색깔 변색 정도별 그리고 구조별(용접부, 볼트이음부)표면의 전위를 측정하므로 이들 측정자료들은 설계지침이나 유지관리 지침 제작에 주요한 자료가 될 것이다.

표면전위 측정은 <그림 23>에서 나타낸 바와 같이 고 저항 전위측정기의 (+)단자와 측정대상물을 전기적으로 연결한 상태에서 (-)단자에 연결한 비교전극으로 철 표면의 전위를 측정한다. 이때 측정면의 표면은 녹가루 등 오물을 제거하고서 측정 할 때 요구하는 근사치를 얻을 수 있다.



<그림 23> 무도장 강재의 표면전위 측정방법

(라) 전위에 의한 부식정도 측정 결과

신양수대교의 표면전위는 <사진 15>~<사진 19> 및 <표 32>와 같이 조사되었다. 이는 <표 3>을 기준으로 작성된 것으로, 박스 거더 내부의 표면 전위를 측정한 결과 안정한 녹이 형성된 부분은 표면 전위가 -200~-300mV 정도로 부식이 진행되는 것으로 나타났다. 그러나, 하부플랜지, 상부판 및 일부 측면판에서는 표면 전위가 -300mV 이상의 전위값을 나타냈으며, 이는 부식이 활발히 진행되고 있는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 교량의 외부는 흑피의 탈락이 빨리 이루어져 안정한 녹층이 비교적 빨리 형성되었으나 내부에서는 흑피가 늦게 탈락되고 안정녹층의 생성이 활발히 진행되고 있는 것으로 판단되나 정확한 원인은 장기적인 조사가 요구된다.

<표 32> 표면전위 측정결과

교량	위치	전위(mV)	부식평가	교량	위치	전위	전위 평균값 (mV)
36 경관	상부	-330	활성영역	37 경관	상부	-335	활성영역
		-285	안정녹			-299	안정녹
		-310	활성영역			-325	활성영역
	하부	-350	활성영역		하부	-355	활성영역
		-358	활성영역			-332	활성영역
		-312	활성영역			-285	안정녹
	우측면	-261	안정녹		우측면	-320	활성영역
		-259	안정녹			-265	안정녹
		-310	활성영역			-250	안정녹
	좌측면	-285	안정녹		좌측면	-274	안정녹
		-310	활성영역			-242	안정녹
		-285	안정녹			-310	활성영역

측정결과에 대한 전위차 평가는 비교치로써 표면상태의 부식상태, 안정녹 형성상태를 종합하여 처리함이 바람직하다.

<표 33> 표면전위값에 대한 부식 평가 기준

전위(-mV CSE)	부식평가
-100이상	안정녹층형성
-100 ~ -300	안정녹층형성 진행 영역
-300이하	활성영역(안정녹층 형성불가)

현장에서의 전위 측정 결과 하부플랜지 내측의 일부 부위와 상부플랜지에서 활성영역의 전위를 나타내어 안정녹층이 형성되지 않은 부위에 대해서는 적절한 조치가 필요할 것으로 사료된다.

사진 15



상부전위 측정 사진

사진 16



염면 전위 측정 사진

사진 17



염면 전위 측정 사진

사진 18



옆면 전위 측정 사진

사진 19



하부 전위 측정 사진

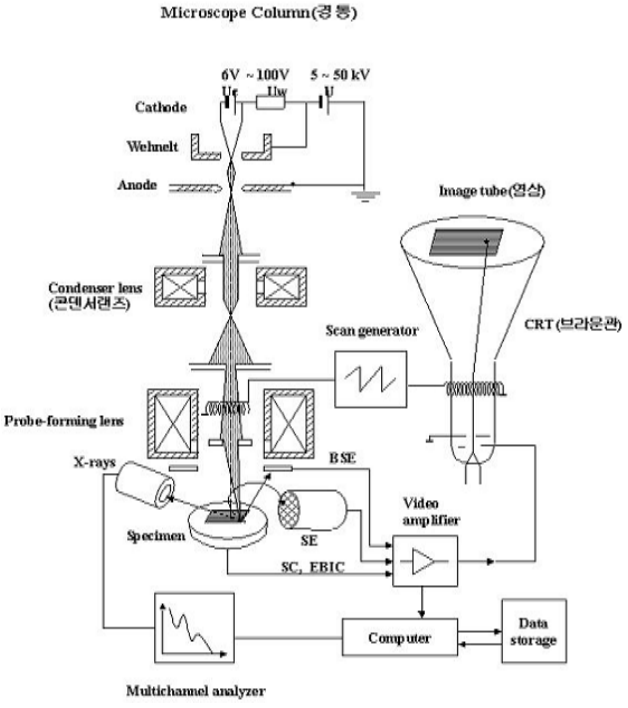
나. 현장시료에 의한 녹층의 조직분석

(1) 미세조직 및 성분분석 방법

(가) SEM 분석 (Scanning Electron Microscope)

① 원리 및 방법

SEM 이란 10^{-3}Pa이상의 진공 중에 놓여진 시료표면을 1-100nm정도의 미세한 전자선으로 x-y의 이차원방향으로 주사하여 시료표면에서 발생하는 2차 전자, 반사전자, 투과전자, 가시광, 적외선, X선, 내부기전력 등의 신호를 검출하여 음극선관(브라운관) 화면상에 확대화상을 표시하거나 기록하여 시료의 형태, 미세구조의 관찰이나 구성원소의 분포, 정성, 정량 등의 분석을 행하는 장치이다. 주로 금속 등의 도체, IC, 산화물 등의 반도체, 고분자 재료나 세라믹 등의 절연물의 고체, 분말, 박막시료가 표본이 된다. 주로 2차 전자가 시료의 형태관찰, 반사전자나 X선이 성분분석에 사용된다.



<그림 24> SEM의 전체적 구조

SEM의 원리구성 예는 <그림 24>에 표시한 것처럼 전자선은 전자총부의 원통내의 음극(Filament) 를 가열하여 발생한 전자가 양극으로 가속되어진다. 통상, 0.5~30kV로 가속되어진 전자선은 집속 렌즈와 대물렌즈의 전자 렌즈의 작용으로 최종적으로 3~100nm의 직경까지 미세해지며 시료표면에 조사된다. 이렇게 미세해진 전자선을

전자 probe라고 부른다. 전자 probe는 주사 코일에 의해 전자표면상의 X와 Y의 2차원 방향으로(통상의 Television) 새롭게 설정된 면적을 주사 시킨다. 전자 probe의 주사와 동기된 브라운관 화면상에 시료로 부터 발생한 신호를 각각의 신호로 변환시킨 검출기에서 검출, 증폭하여 영상으로 보여준다. 브라운관화상은 전자 probe의 주사면적을 작게 할수록 확대되어진다. 이 화상을 사진으로 촬영하거나 비디오 printer로 기억하게 된다. 전자 probe를 주사 하지 않고 시료상의 한점에 고정하여 얻어지는 X선을 사용하여 조사점의 원소분석이 가능하다. 아래 그림의 열전자총대신에 Field Emission(FE) 전자총을 장착한 FE-SEM은 1.5nm이하의 고분해능으로 고화질의 화상을 얻을 수 있기 때문에 형상관찰에 폭넓게 이용되고 있다.

② SEM 장비의 구성

○ Electron Gun

Filament에 전류를 흘려 가열이 되면 Filament로부터 열전자가 발생하는데 이것을 Filament와 Anode사이에 전압을 주어 Anode로부터 끄집어낸다. Wehnelt cap과 Filament사이에는 Bias를 가하여 Filament에서 발생하는 열전자를 집속시키고 Bias를 변화시켜 그 양을 조절 할 수 있다. 이렇게 발생한 열전자는 Anode를 통해 Condenser Lens로 간다. 이 때 Electron beam이 가장 가는 점을 Crossover라고 부른다. Wehnelt cap과 Anode사이의 전위차에 의해 Beam은 가속된다. 가속전압은 Wehnelt cap과 Anode사이의 전위차를 말한다. SEM의 신호원이며 광학현미경의 광원에 해당한다. Filament로는 텅스텐(W), LaB6가 있으며 Field Emission Gun도 있다.

○ Filament

- W(텅스텐) Filament

가장 많이 사용하는 Filament로 텅스텐 선을 V자로 구부린 3극 Hair pin type을 사용한다. W filament의 Cathode에 - Bias를 가해 2700K정도 가열되면 열전자를 발생시킨다. 생산단가가 낮고 많은 열전자를 발생시킨다. Beam안정에 유리하다.

- LaB6 Filament

Filament의 Cathode를 LaB6로 만들었으며 Cathode 끝을 뾰족하게 만들어 사용한다. 단결정 LaB6는 W filament처럼 전류로 직접 가열할 수 없어서 외부의 가열기를 이용하여 1700-2000K까지 온도를 올려 사용한다. LaB6는 W filament보다 휘도가 밝고 수명도 긴 장점이 있다. W Filament보다 좋은 진공상태를 유지해야 한다.

- Field Emission Gun

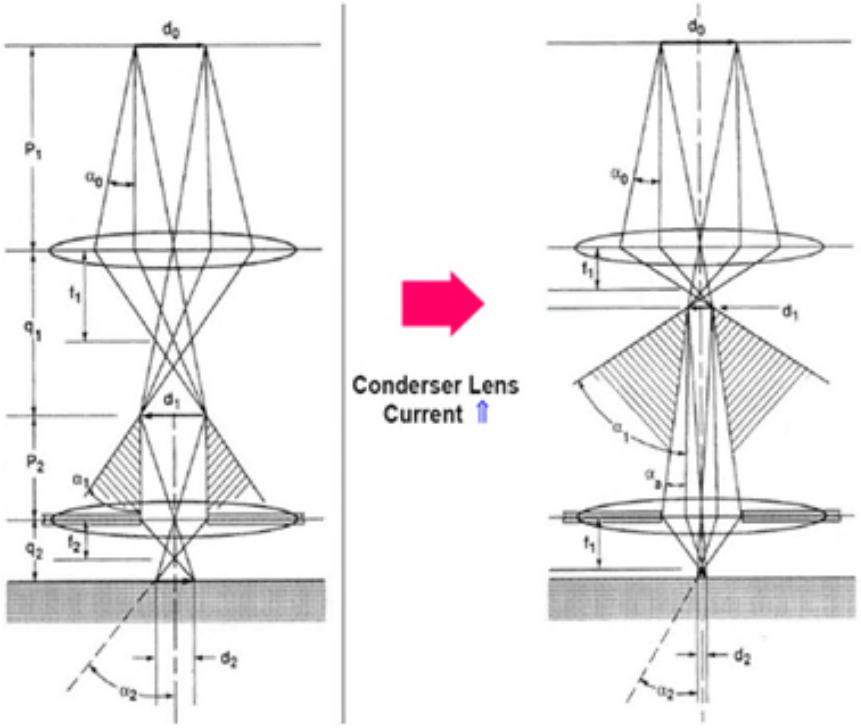
금속 표면에 강력한 전기장이 형성되었을 때 방사되어 나오는 전자빔을 이용한다.

금속 표면에 강력한 전기장이 걸리면 전자가 진공 쪽으로 터널링되어 나가는 양이 생긴다. 아주 강한 전기장을 형성시키기 위하여 날카로운 Tip에 고전압을 걸어 전자를 방출시킨다. Field Emission Gun은 열전자 전자총에 비해 휘도가 100~1000배 높으며 Crossover diameter도 50~100A정도로 작아서 SEM resolution을 크게 향상시킨다. 수명이 길지만 초고진공(10-8pa)을 필요로 한다.

○ Lens

- Condenser lens

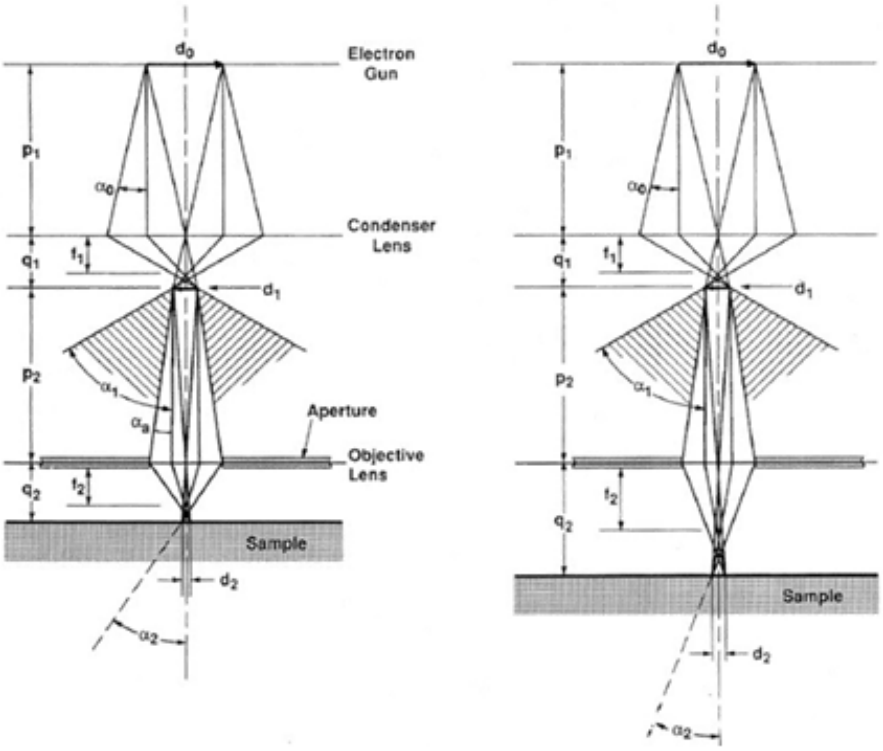
Condenser 렌즈의 경우 전자빔을 반 확대하는 기능을 한다.



<그림 25> Condenser lens

condenser 렌즈의 세기는 렌즈에 흐르는 전류량으로 조절하는데, 세기가 약할 때 <그림 25>에서 보는바와 같이 반 확대배율이 작아서 프로브의 지름이 커져서 분해능이 나쁘나 condenser 렌즈의 수렴 각 α 가 크므로 프로브에 도달하는 전류량은 크게 되어 화질은 좋아지게 된다. 반면에 condenser렌즈의 세기가 강할 때는 옆의 그림처럼 반 확대 배율이 크므로 프로브의 크기가 작아지고 전자현미경의 분해능은 높아지게 된다.

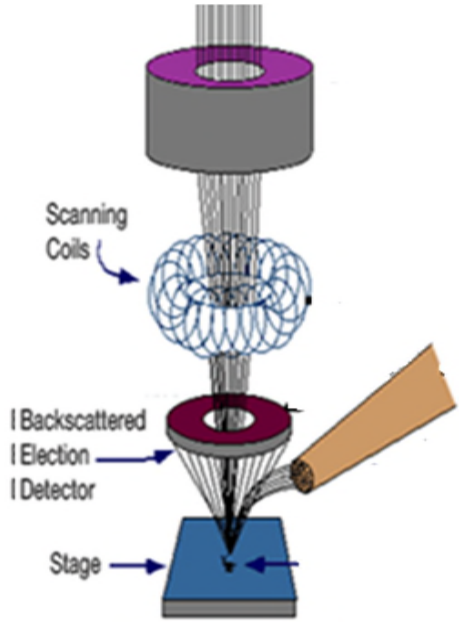
- Objective lens



<그림 26> Objective lens

<그림 26>에서 Objective 렌즈는 전자빔을 반 확대하는 역할과 더불어 시편의 바로 위에 위치하기 때문에 시편 상에 초점을 맞추는 역할을 한다. objective 렌즈의 세기는 condenser 렌즈처럼 임의로 결정할 수 없고 프로브 영상이 시편 상에 위치하도록 조절되어야 한다. 즉, objective 렌즈와 시편 사이의 거리인 작동거리(Working Distance, WD)에 따라 objective 렌즈의 세기는 결정된다. 작동거리가 짧으면 objective 렌즈의 세기가 세고 렌즈의 반확대 배율이 높기 때문에 프로브의 크기가 작아지므로 분해능은 좋아진다. 프로브의 전류량은 condenser 렌즈에 의하여 이미 결정되었으므로 objective 렌즈의 세기에 따라서 변하지는 않는다. 또한 작동거리가 짧을 경우는 objective 렌즈의 수렴 각 α 가 크므로 시편상의 수직방향으로 초점이 맞는 범위에 해당하는 depth of field가 작아지게 된다. 한편, 작동거리가 길면 objective 렌즈의 세기가 약하고 프로브의 크기가 커져서 분해능은 나빠지지만, 수렴 각 α 가 작아서 depth of field는 깊어진다.

- 시편과 시편 홀더



<그림 27> SEM의 결상 원리

SEM 시료는 <그림 27>과 같이 Stud 등의 금속제 받침에 놓이고, 이 받침은 홀더를 통하여 접지되어 있다. 시편으로 입사된 전자가 방전되지 않으면, 이어서 입사되는 전자빔에 척력을 가하여 시료에 입사되는 전자의 수가 감소되며 2차 전자의 진로에 영향을 주어 영상의 질을 떨어뜨리게 된다. 따라서 세라믹이나 고분자 등의 부도체 시료는 탄소막의 진공 증착이나 Au-Pd을 스퍼터링하여 전도성 코팅을 하여야 한다.

- 영상신호 검출장치

가속전자는 고체 시료와 반응하여 여러 가지의 신호를 발생시키는데 이들을 영상화하기 위한 검출기들이 SEM에는 붙어있다. 대표적인 것으로 2차 전자 및 시료의 표면에서 반사되어 후방으로 산란된 전자이다. 이 전자들은 매우 다른 에너지를 가지고 있으므로 두 개의 다른 전자검출기로 측정한다. 에너지가 비교적 낮은 2차 전자는 시료에 비해 125~250V의 바이어스가 걸려 있는 검출기로 측정한다. 후방 산란 전자의 에너지는 매우 크고 후방향으로 대부분 산란하므로 후방산란 전자 검출기는 흔히 원통 형태로 대물렌즈 밑에 위치한다. 또한 1차 전자와 고체 시료 사이의 작용으로 X-ray 및 장파장의 가시광선이 방출되는데, 이들을 검출하기 위하여 EDX 혹은 WDX 검출기 및 Cathodo-luminescence 검출기가 시편실 공간에 위치한다.

- Detector

전자빔이 시료표면에 입사되면 여러 가지 신호들이 발생하고, 이러한 신호들을 SEM

의 detector에서 획득하게 된다. secondary electron과 back-scattered electron에 의한 신호를 검출하기 위한 장치는 크게 네 가지로 구성되어 있다. detector는 전자와 충돌하면 광자(photon)를 발생시키는 인광(phosphorus)물질에 알루미늄이 코팅되어 있는 신틸레이터(scintillator), 광자를 광전자 증배관(photomultiplier tube, PMT)까지 전달시키는 도광관(light guild pipe), 광전효과에 의해 광자를 다시 광전자(photoelectron)로 바꾸는 광음극(photo cathode), 전자를 증폭시켜 전기적 신호로 바꾸는 광전자 증배관(photo multiplier tube)으로 구성되어 있다.

③ 시료준비

SEM 관찰용 시료의 크기는 관찰 표면의 치수 15×15mm 이하로 하고 높이는 가능한 작게 하여 전체 체적을 작게 하는 것이 좋다. 이것은 시료에서는 내부에 기체가 존재하기 때문에 전처리 시간이 필요하기 때문이다. SEM에 의한 시료의 관찰은 시료내부의 입체상을 관찰하여 조직 구조와 결정의 종류를 조사하는 것이 그 목적이기에 시료의 관찰면은 파면으로 하는 것이 바람직하다.

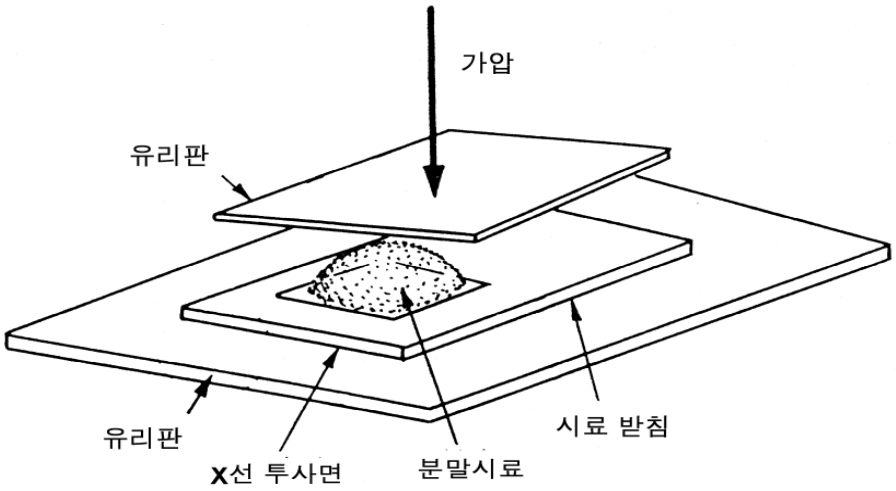
(나) XRD 분석방법

X선을 결정에 부딪히게 하면 그중 일부는 회절을 일으키고 그 회절각과 강도는 물질 구조상 고유한 것으로서 이 회절 X선을 이용하여 시료에 함유된 결정성 물질의 종류(동정)와 양(정량)에 관계되는 정보를 알 수 있다. 이와 같이 결정성 물질의 구조에 관한 정보를 얻기 위한 분석방법이 X선 회절법이다. 보통 분말시료를 사용하여 분말 X선 회절법에 의해 정량의 정도는 대략 ±5~10% 정도이고 소량으로 존재하는 물질의 정량에는 적용하지 않는다.

① 시료조정·충전의 유의점

분말 X선 회절법으로 정밀도 높은 동정(同定) 및 정량을 측정하기 위해서는 회절 X선 강도의 재현성이 중요하므로 X선 투사면에 특정한 격자면만이 탁월한 것(배향이라 함)을 만들어내는 것을 피하는 것이 중요하다. 그래서 시료의 정밀도는 손가락 끝에 까칠한 것을 느끼지 않을 정도로 분쇄하는 것이 바람직하다.

시료 홀더로서는 보통 알루미늄제 홀더를 사용하고, <그림 28>에 나타낸 것처럼 편평한 유리판 위에 홀더의 X선 조사면을 붙이고, 창 부분에 분말시료를 넣어 위로부터 유리판 등을 사용하여 적절한 정도의 강도로 압착하여 충전한다. 이때 충전한 시료량 또는 압착하는 강도 등에 따라 회절 X선의 강도가 좌우되는 경우도 있으므로 주의를 요한다. 이러한 강도변화를 해소하기 위해서 성형기를 사용하여 일정량의 시료를 일정한 압력으로 눌러 굳혀서 디스크상의 성형체를 얻는 방법도 있다.



<그림 28> 시료의 충전법

② 분말 X선 회절측정

분말 X선 회절측정에서 기록하는 조건은 특성 X선의 종류, X선 발생계의 관전압과 관전류, Kβ선을 cut하는데 사용하는 Ni 필터 또는 모노크로미터이다. 측정되는 회절 X선의 강도는 1초당 검출되어지는 X선의 개수로 표시되고 있고 입사 X선 강도에 대한 상대값은 아니기 때문에 입사 X선의 강도에 관한 조건을 기록할 필요가 있다. 실제 측정은 시료를 충전한 시료 홀더를 고니오미터의 중심에 놓고 X선 계수관을 측정하고 싶은 각도에 맞춘다. 이 후 계수관을 소정의 속도로 주사하여 이것을 기록계로 출력하면 회절 패턴을 얻는다. 현재는 시료의 setting 이외는 전부 자동화된 X선 회절 측정장치가 많다.

(2) 미세조직 및 성분분석 결과

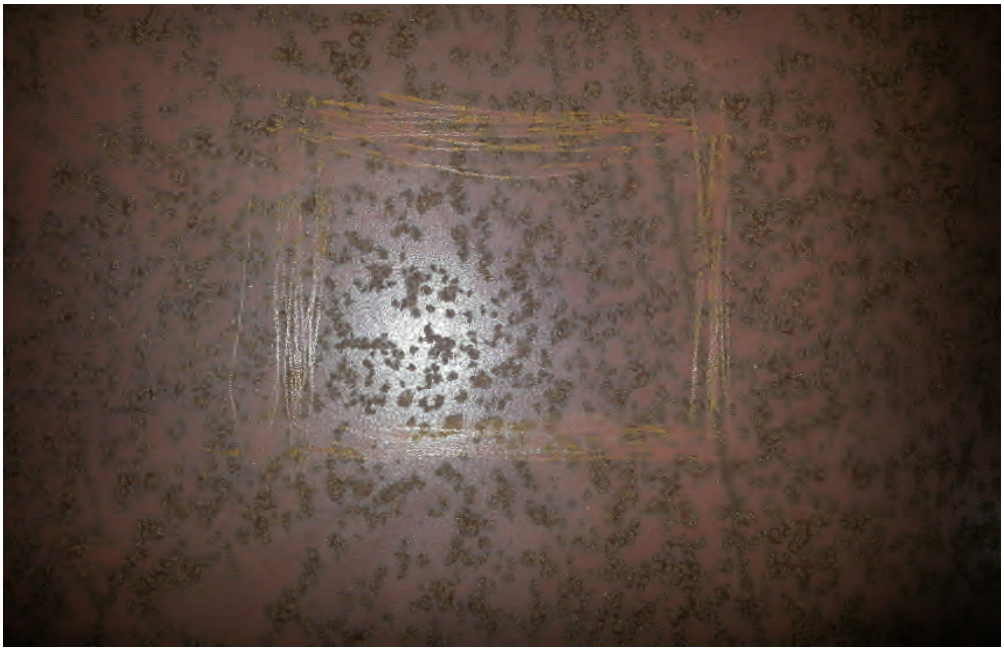
가장 불안정 녹층과 녹층의 탈락이 많은 신양수 대교에 대한 녹층의 성분 분석을 위하여 <사진 20>~<사진 25>와 같이 현장에서 채취하였으며, <사진 26>~<사진 31>의 사료들을 통해 성분분석을 실시하였고, SEM을 통한 결과는 <그림 29>~<그림 36>과 같다.

사진 20



안정녹

사진 21



불안정녹

사진 22



안정녹 채취

사진 23



불안정녹 채취

사진 24



상부 불안정녹 채취

사진 25



상부 불안정녹 채취

사진 26



안정녹 채취

사진 27



안정녹 Tape

사진 28



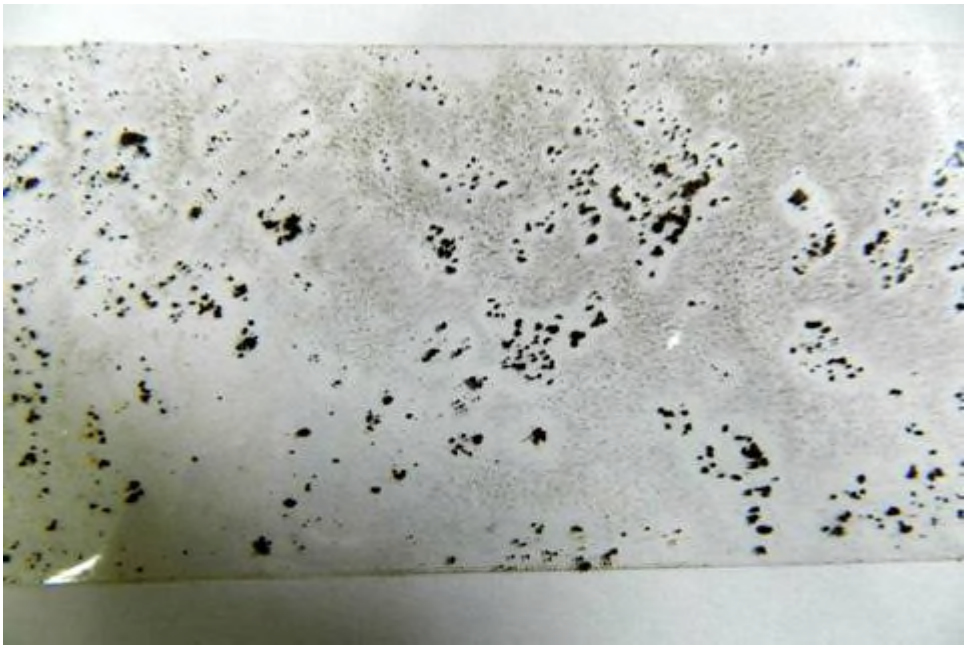
안정녹 가루

사진 29



불안정녹 채취

사진 30

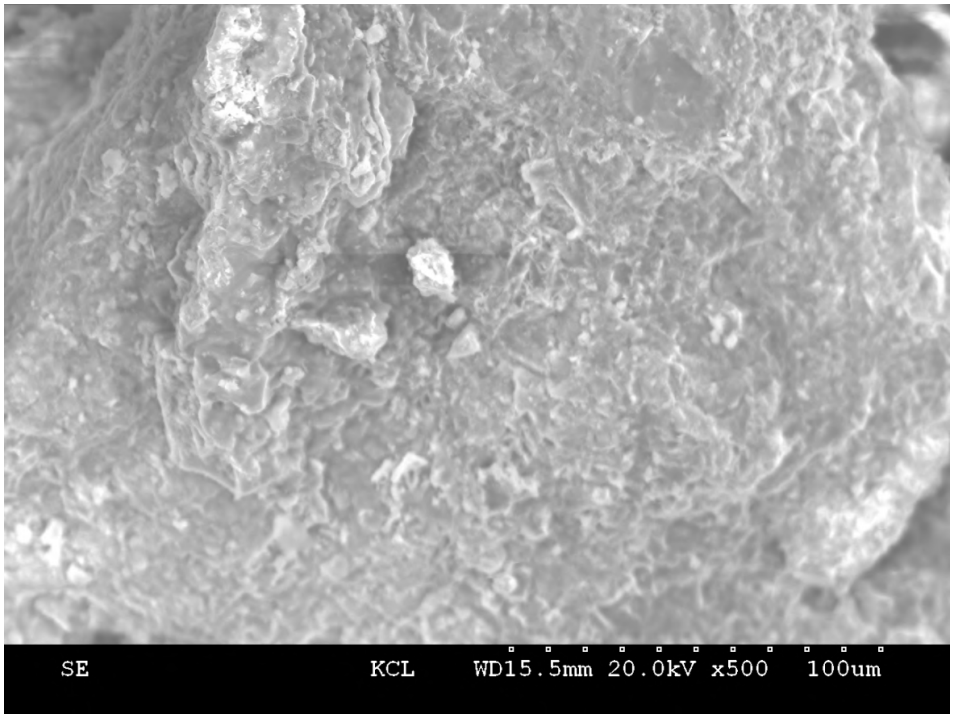


불안정녹 Tape

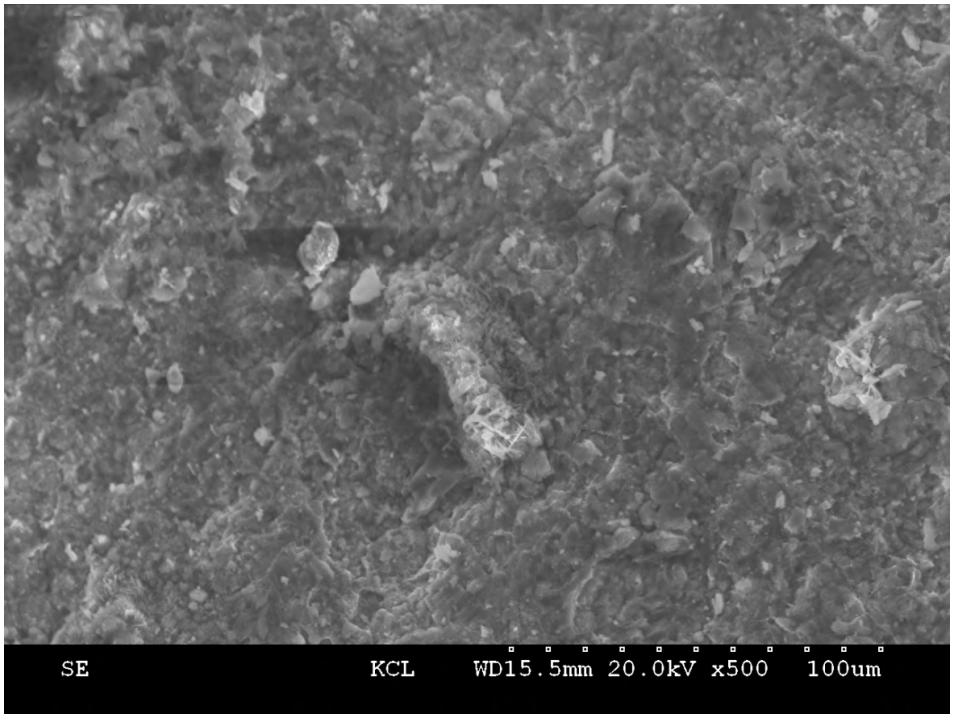
사진 31



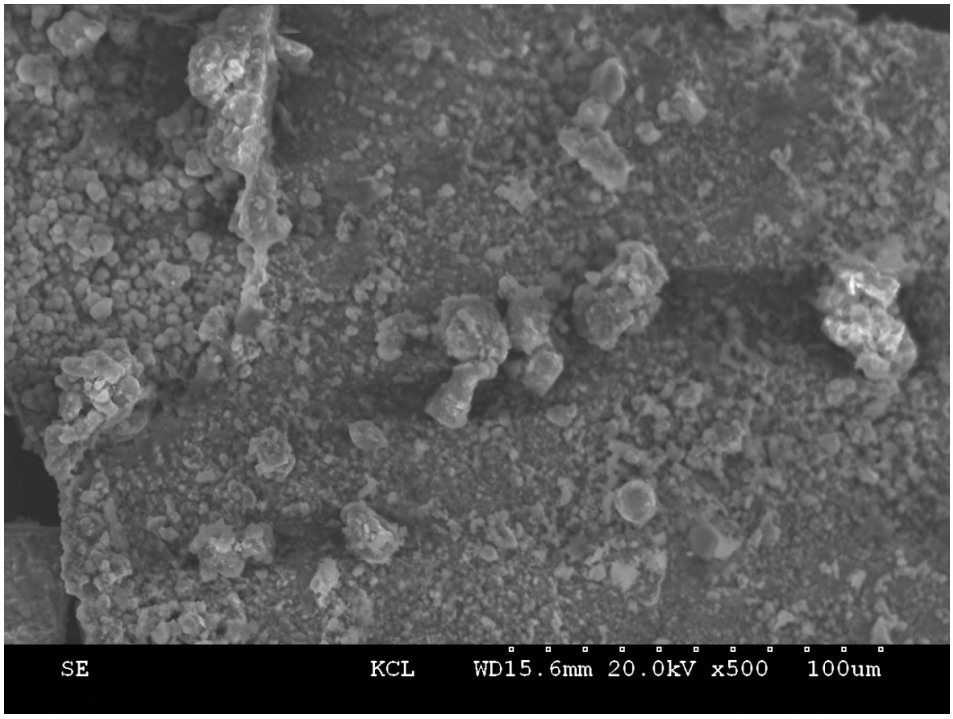
불안정녹 가루



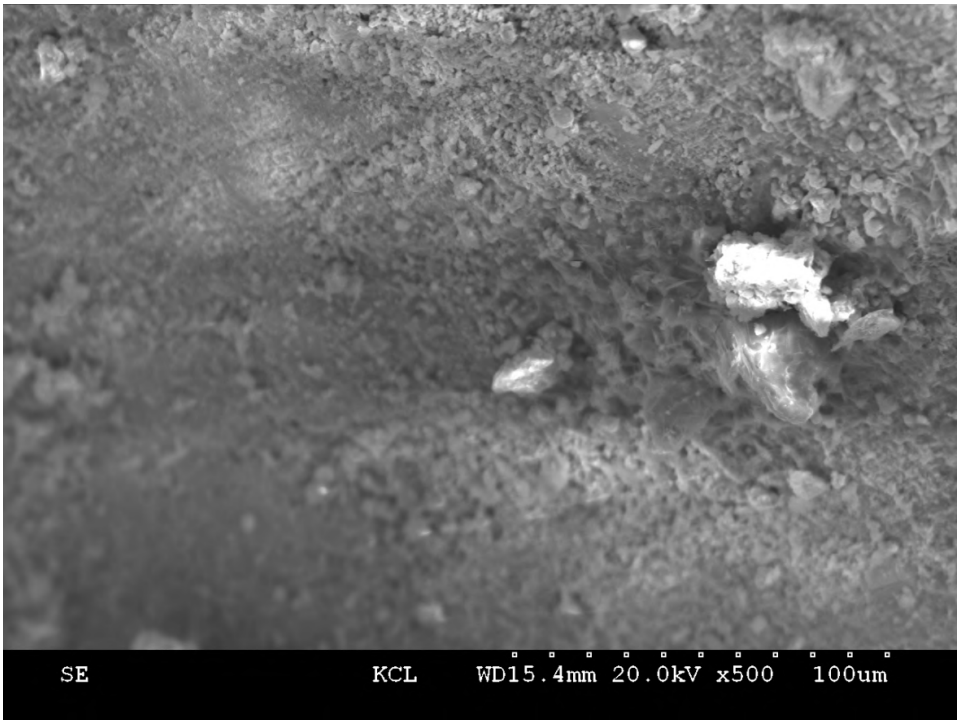
<그림 29> 신양수대교 녹성분 분석 2012. 12 (36경간 안정녹)



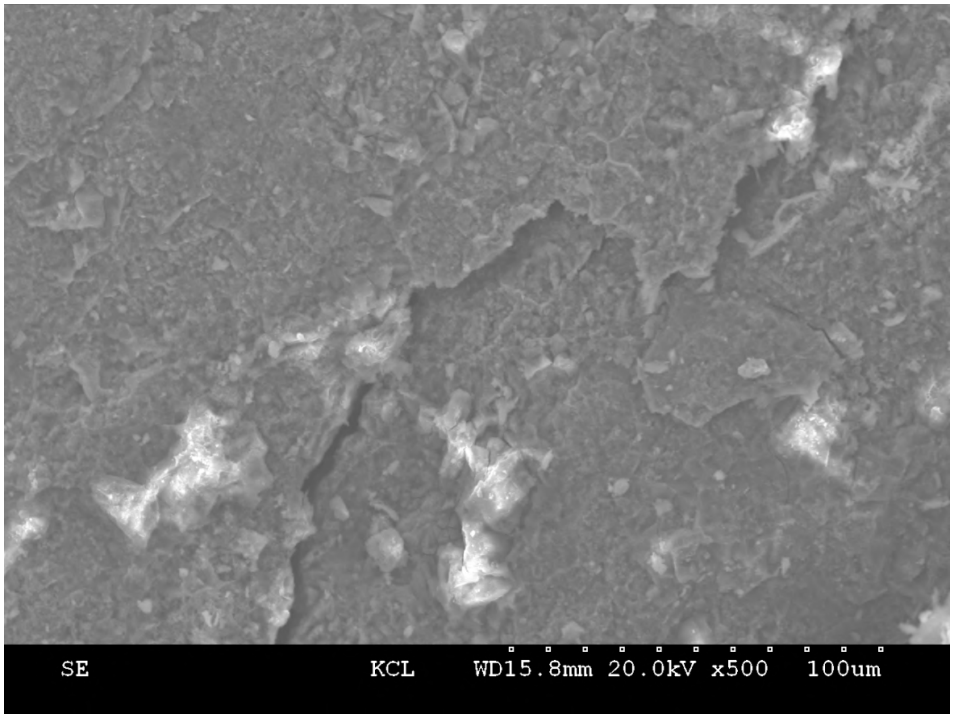
<그림 30> 신양수대교 녹성분 분석 2012. 12(36경간 안정녹)



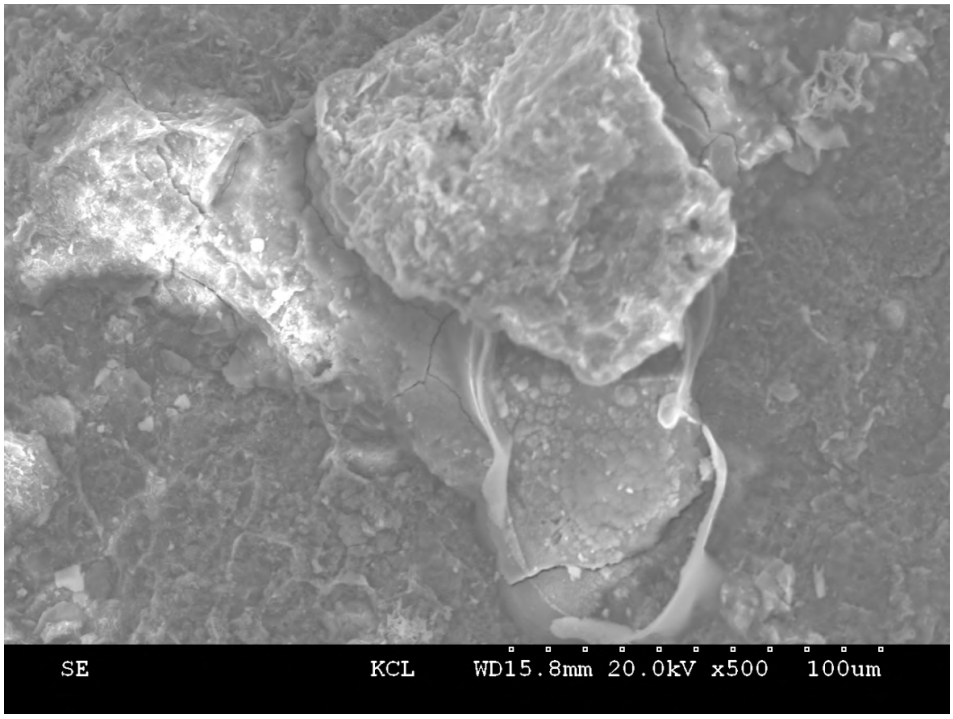
<그림 31> 신양수대교 녹성분 분석 2012. 12 (37경간, 안정녹)



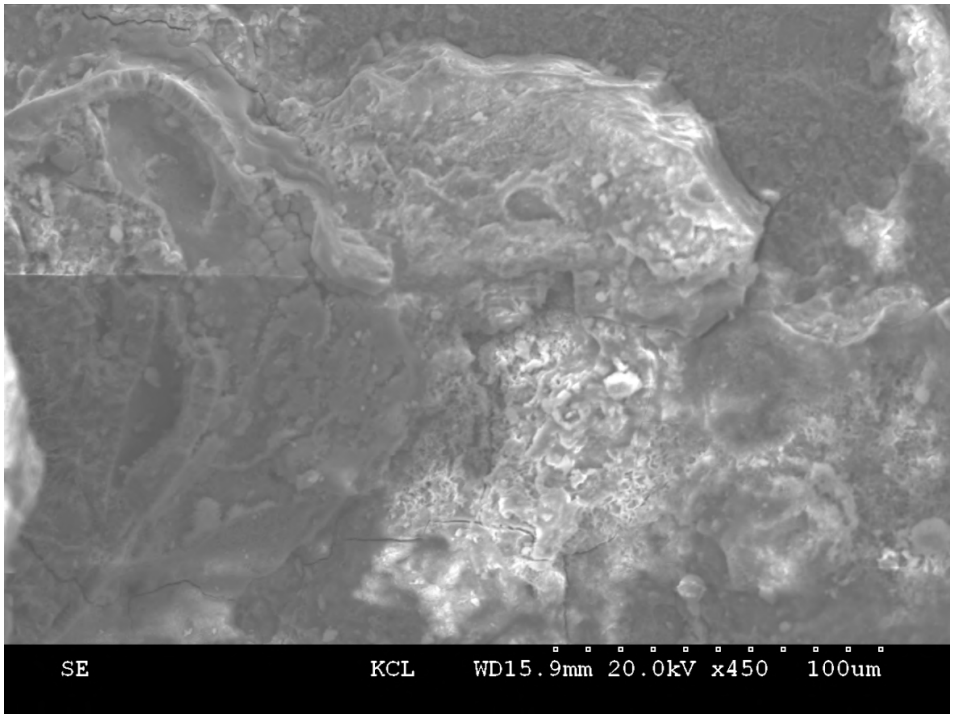
<그림 32> 신양수대교 녹성분 분석 2012. 12 (37경간 안정녹)



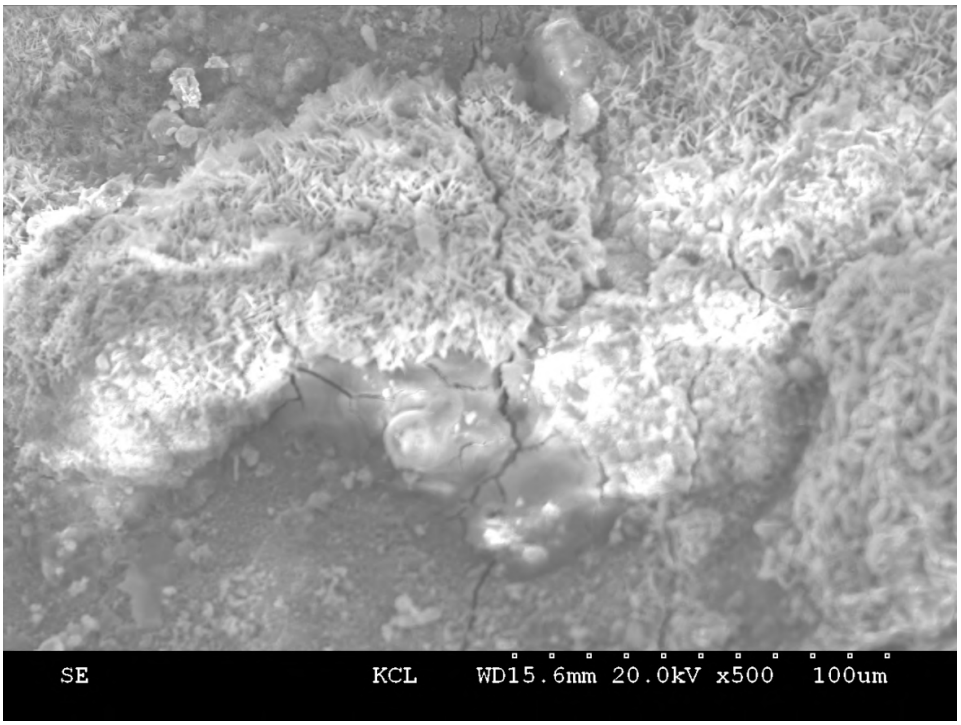
<그림 33> 신양수대교 녹성분 분석 2012. 12 (36경간, 불안정녹)



<그림 34> 신양수대교 녹성분 분석 2012. 12 (36경간 , 불안정녹)



<그림 35> 신양수대교 녹성분 분석 2012. 12 (37경간, 불안정녹)

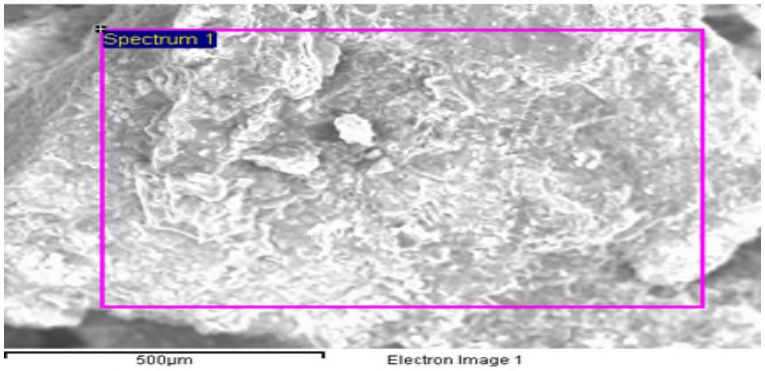


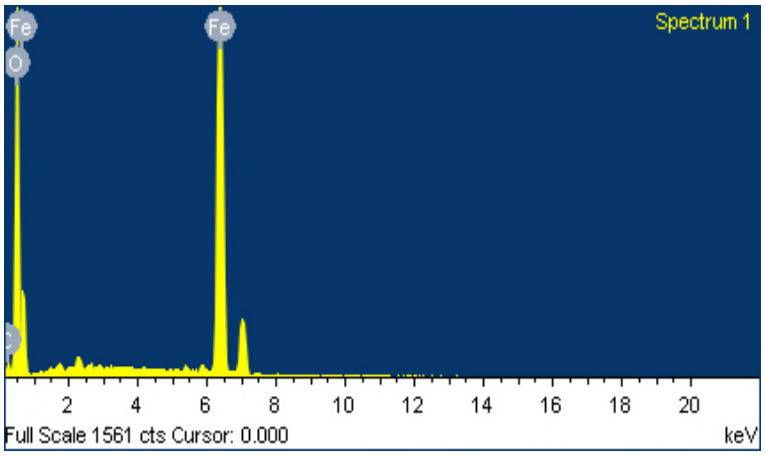
<그림 36> 신양수대교 녹성분 분석 2012. 12 (37경간 , 불안정녹)

(가) SEM 정밀 시험결과

<그림 29> ~ <그림 36>의 해당 부위의 SEM 정밀 시험결과는 다음과 같다.

① 성분분석 (36경간 , 안정녹)





Spectrum processing :

Peaks possibly omitted : 1.751, 2.310, 5.887 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 3

Standard :

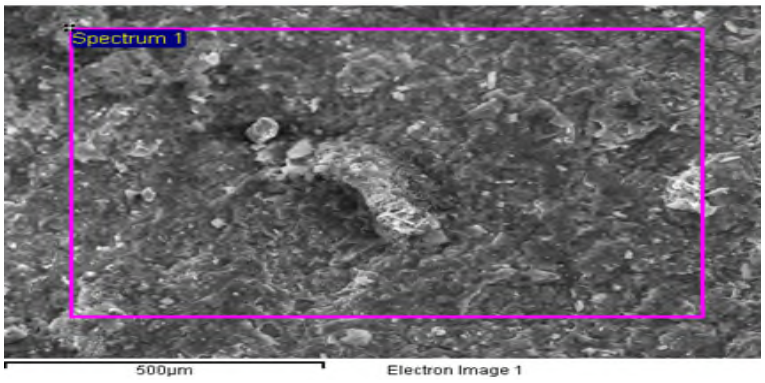
C $CaCO_3$ 1-Jun-1999 12:00 AM

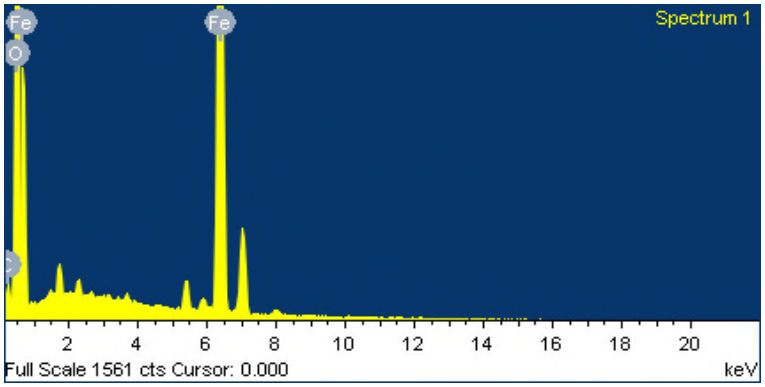
O SiO_2 1-Jun-1999 12:00 AM

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	3.47	8.60
O K	30.03	55.92
Fe K	66.51	35.48
Totals	100.00	

② 성분분석 (36경간, 안정녹)





Spectrum processing :

Peaks possibly omitted : 1.747, 2.302, 3.691, 5.411, 5.898, 8.040 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 4

Standard :

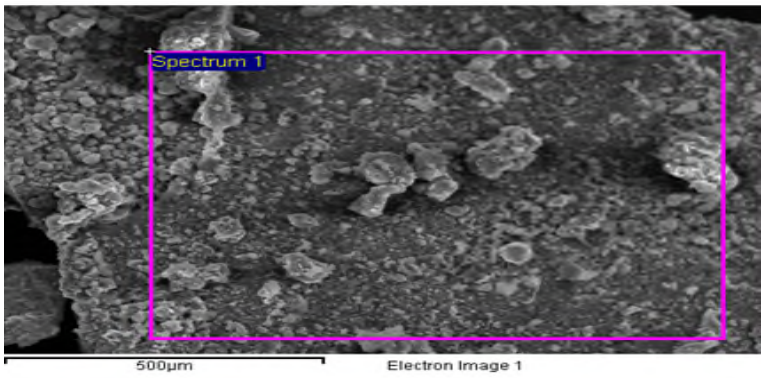
C $CaCO_3$ 1-Jun-1999 12:00 AM

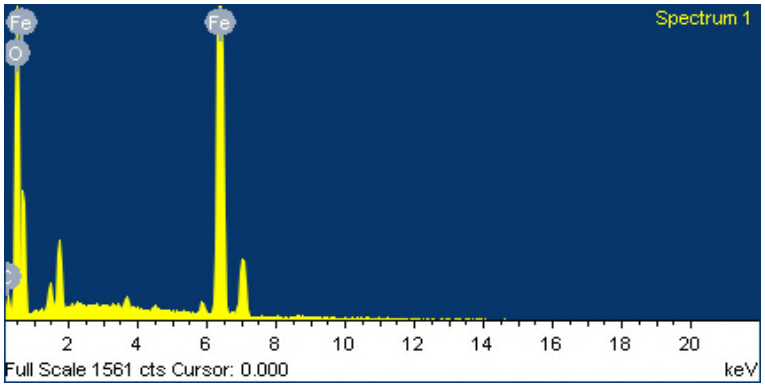
O SiO_2 1-Jun-1999 12:00 AM

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	4.33	9.17
O K	41.64	66.22
Fe K	54.03	24.61
Totals	100.00	

③ 성분분석 (37경간, 안정녹)





Spectrum processing :

Peaks possibly omitted : 1.488, 1.745, 3.690, 4.490, 5.890 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 4

Standard :

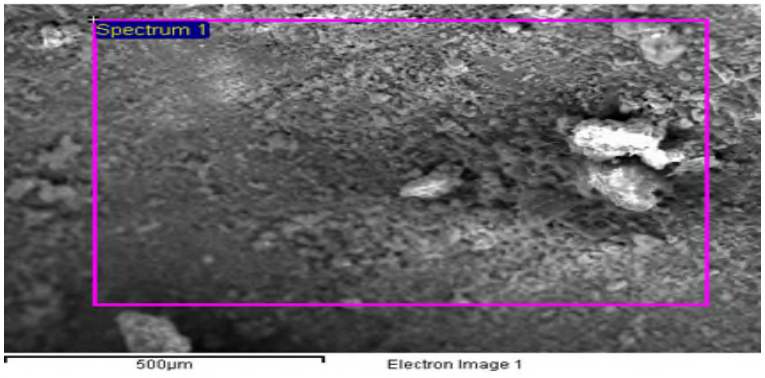
C $CaCO_3$ 1-Jun-1999 12:00 AM

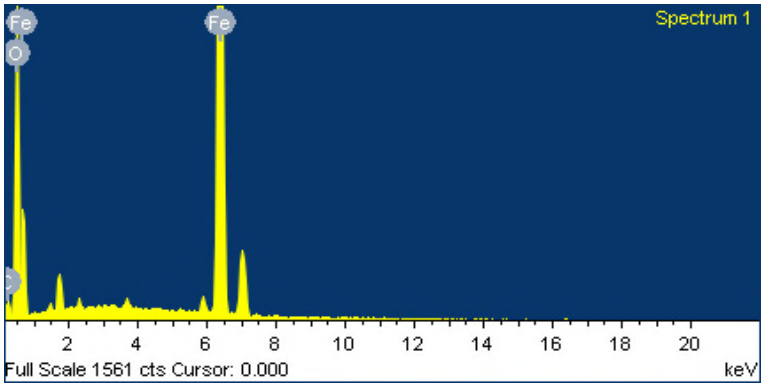
O SiO_2 1-Jun-1999 12:00 AM

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	4.29	9.90
O K	34.46	59.70
Fe K	61.25	30.40
Totals	100.00	

④ 성분분석 (37경간, 안정녹)





Spectrum processing :

Peaks possibly omitted : 1.491, 1.741, 2.323, 3.692 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 3

Standard :

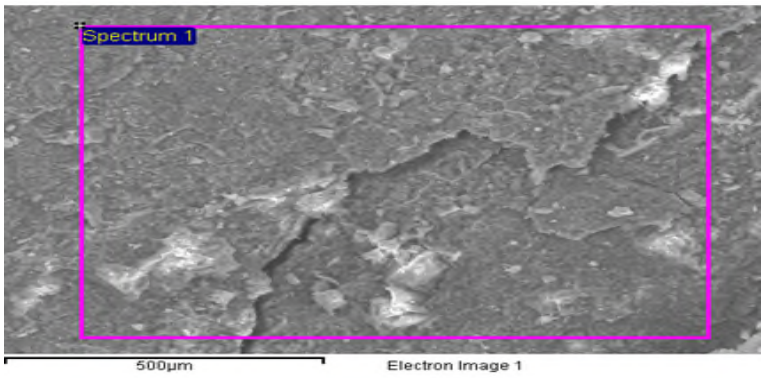
C $CaCO_3$ 1-Jun-1999 12:00 AM

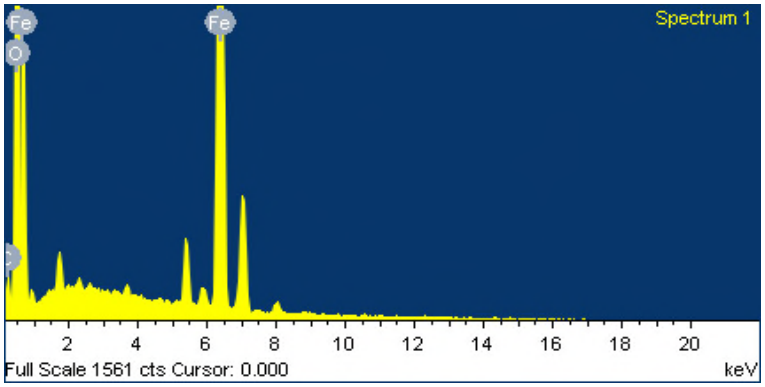
O SiO_2 1-Jun-1999 12:00 AM

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	3.98	10.01
O K	28.20	53.28
Fe K	67.83	36.71
Totals	100.00	

⑤ 성분분석 (36경간, 불안정녹)





Spectrum processing :

Peaks possibly omitted : 1.748, 2.320, 3.699, 5.412, 8.037 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 4

Standard :

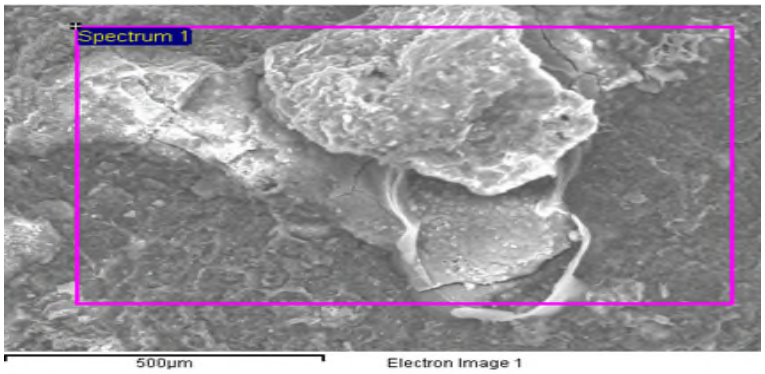
C $CaCO_3$ 1-Jun-1999 12:00 AM

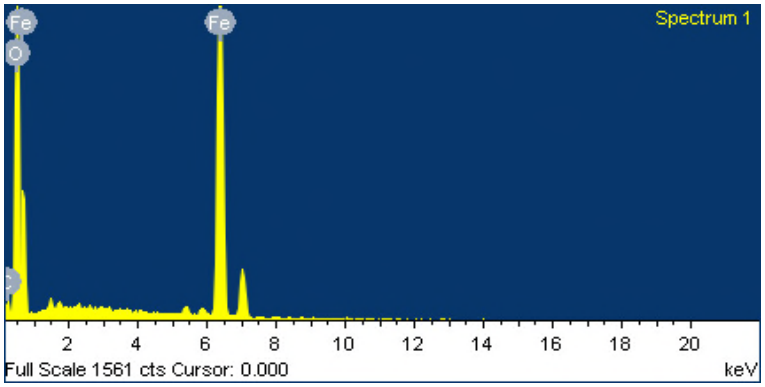
O SiO_2 1-Jun-1999 12:00 AM

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	3.92	8.91
O K	36.30	61.89
Fe K	59.78	29.20
Totals	100.00	

⑥ 성분분석 (36경간, 불안정녹)





Spectrum processing :

Peaks possibly omitted : 1.498, 2.940, 5.402, 5.886 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 4

Standard :

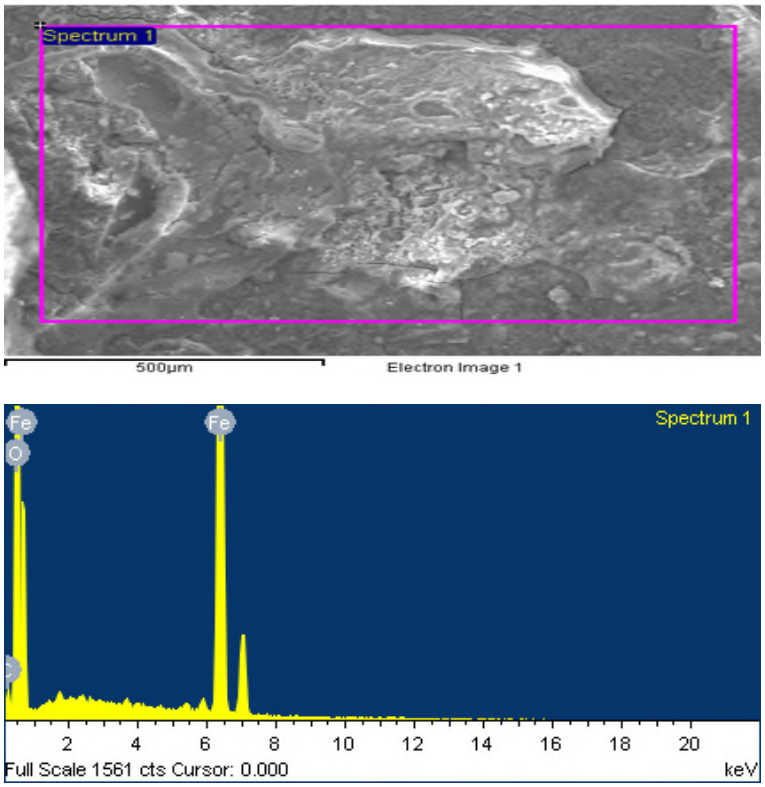
C $CaCO_3$ 1-Jun-1999 12:00 AM

O SiO_2 1-Jun-1999 12:00 AM

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	3.95	8.51
O K	40.83	65.95
Fe K	55.21	25.55
Totals	100.00	

⑦ 성분분석 (37경간, 불안정녹)



Spectrum processing :

Peaks possibly omitted : 1.760, 5.420, 5.895, 9.820 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 4

Standard :

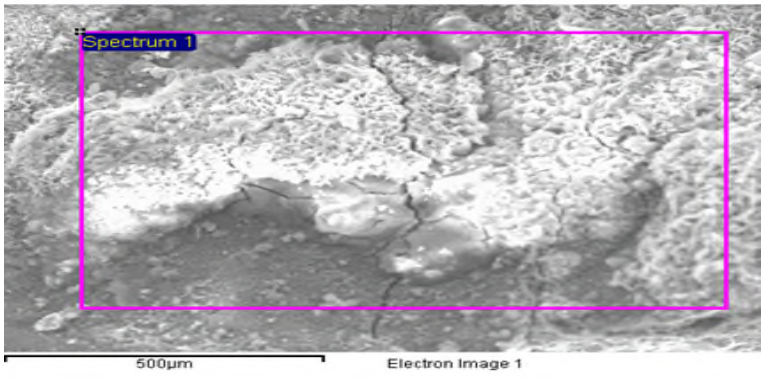
C $CaCO_3$ 1-Jun-1999 12:00 AM

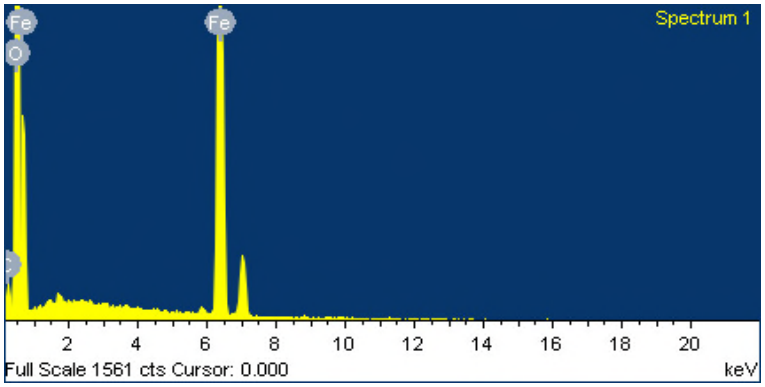
O SiO_2 1-Jun-1999 12:00 AM

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	3.74	8.15
O K	39.99	65.46
Fe K	56.27	26.39
Totals	100.00	

⑧ 성분분석 (37경간, 불안정녹)





Spectrum processing :

Peaks possibly omitted : 1.732, 5.888 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 4

Standard :

C $CaCO_3$ 1-Jun-1999 12:00 AM

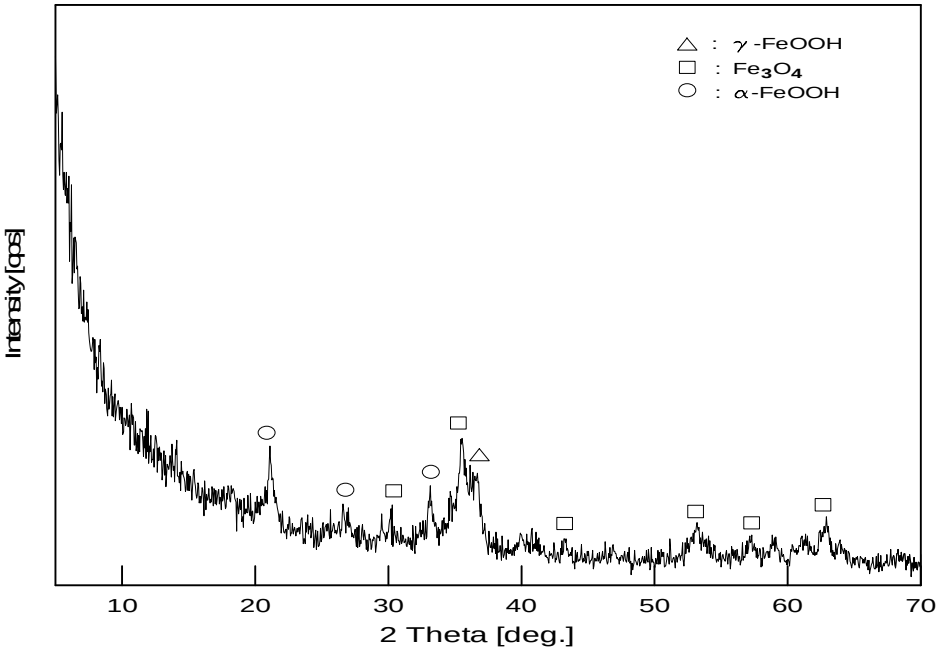
O SiO_2 1-Jun-1999 12:00 AM

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

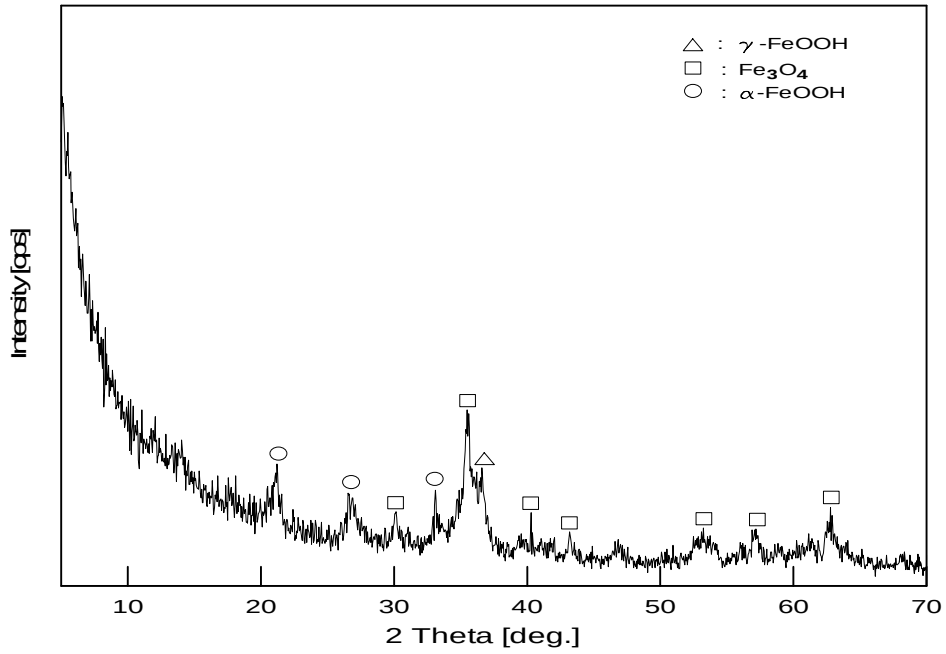
Element	Weight%	Atomic%
C K	4.94	9.94
O K	45.38	68.56
Fe K	49.68	21.50
Totals	100.00	

(나) XRD 시험결과

<그림 37>~<그림 38>은 XRD 분석을 통해 나타난 안정녹과 불안정녹의 분석결과이다.



<그림 37> 신양수대교 녹층 성분분석 결과 (불안정녹, 36경간)



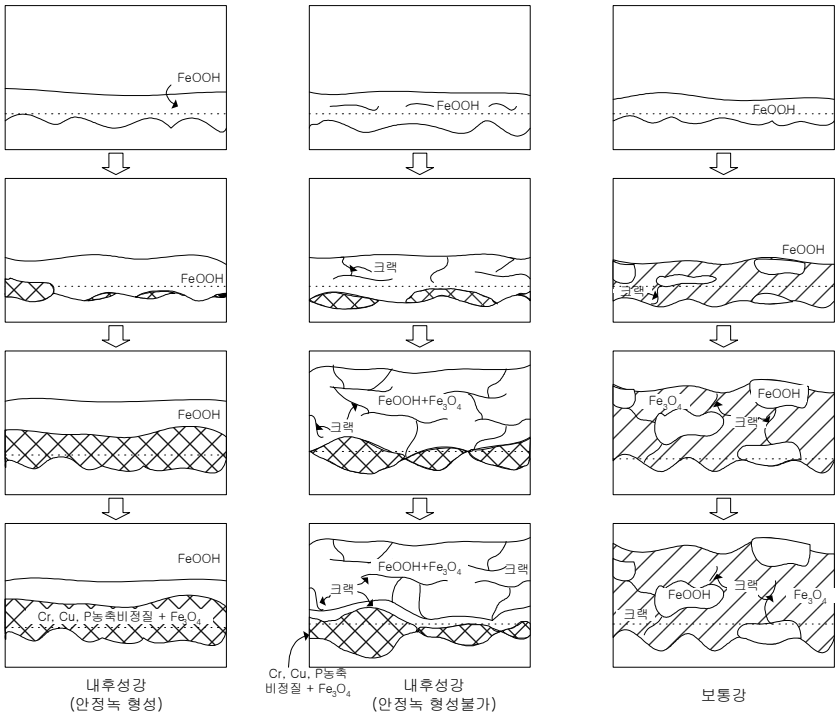
<그림 38> 신양수대교 녹층 성분분석 결과 (안정녹, 37경간)

<그림 37>~<그림 38>에서 보듯 안정 녹층과 불안정 녹층 모두 α-FeOOH, γ-FeOOH 및 Fe_3O_4 등이 나타남을 알 수 있다.

(3) 미세조직 및 성분분석 고찰

신양수대교 무도장 내후성 강교량의 탈락된 녹층의 미세조직과 화학성분을 분석하기 위하여 SEM-EDS 및 XRD 분석을 실시하였다. 녹층의 미세조직을 분석하기 위하여 전자현미경으로 녹층을 분석한 결과 안정한 녹층을 형성하고 있는 부위의 조직은 전체적으로 입자가 미세하고, 치밀하며 균열이 거의 없는 것으로 분석되었으나, 불안정녹층을 채취하여 분석한 결과를 보면 입자의 크기가 전반적으로 크고, 어떤 부위는 녹층이 벌크 형태로 탈락되어 있었으며, 균열 부위가 관찰되었다.

또한, 안정녹층과 불안정녹층의 EDS 분석결과는 주성분인 Fe, O 가 주원소로 분석되었으며, 이는 녹성분의 대부분이 FeOOH, Fe_3O_4 로 구성되어 있어, 주성분인 Fe, O만 주로 검출된 것으로 사료된다. 한편, XRD에 의해 성분분석을 실시한 결과 <그림 37> 및 <그림 38>과 같이, 안정녹과 불안정녹 모두 α-FeOOH, γ-FeOOH 및 Fe_3O_4 등이 큰 차이없이 나타남을 알 수 있었다.



<그림 39> 내후성 강재의 변화

이러한 원인은 <그림 39>와 같이, 내후성 강재가 무도장으로 대기 중에 노출되어 안정된 산화피막 층이 형성되기 위해서는 기간이 5~10년 정도로 매우 길기 때문인 것으로 보인다. 곧, 내후성강의 안정 녹층은 수년정도에서 합금원소를 함유한 비결정질인 내층과 외층 γ-FeOOH으로 되는 2층 구조를 가진 준안정 녹층을 경유하여 수년간의 대기 부식을 통해 최종 형성되게 되는 데, <그림 37>~<그림 38>에서와 같이 XRD 분석결과 나타나는 원소들의 차이가 없는 것은 약 10년 정도 대기 환경에 노출되어 안정녹 및 준안정녹 모두 동일한 원소를 포함하게 된 결과로 보여지며 앞으로 좀 더 정밀한 관찰이 필요할 것으로 판단된다.

4. 기화성 부식억제제 개발

가. 기화성 부식억제제의 기술적 배경

기화성방청제VCI(Volatile Corrosion Inhibitor)란, 가정에서 방충제로 널리 사용되는 나프탈렌과 같이 상온에서 기화하여 금속표면에 얇은 피막을 형성하여 녹을 방지하는 방청제이다. VCI는 제2차 대전 중에 연구가 시작되어 그 뛰어난 효과를 발견한 미군이 제일 먼저 로켓트와 유압기기 및 병기 등의 군용금속제품에 사용하기 시작하였으며, 이러한 응용 제품으로 VCI(기화성방청제)를 종이에 도포한 기화성방청지, 유제를 이용한 기화성방청유 등이 있다. 이러한 기화성 부식억제제는 방청유와 도금에 의한 방청, 실리카겔에 의한 습기제거 등에 대체할 수 있는 제3의 방식 제품이다. 이러한 기화성 부식억제제의 특징은 <표 34>와 같다.

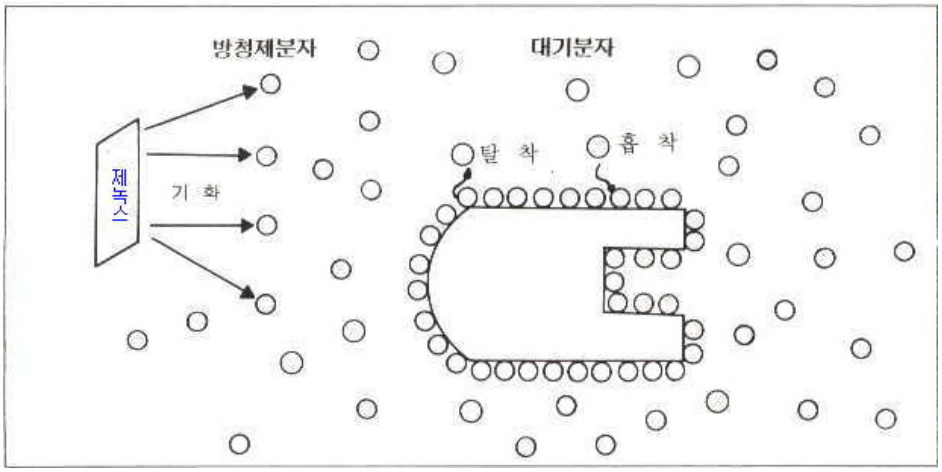
<표 34> 기화성 부식억제제의 특징

제품	특징
기화성 부식억제제	1. 철 · 주철 외에 동 · 아연 등의 비철에 유효 2. 즉시 효과를 발휘하며 장기간 방청. 3. 취급이 간단 (포장내에 간단히 집어넣음) 4. 기화된 가스는 손에 닿지않는 세밀한 부분까지 도달, 방청효력유지. 5. 반복사용이 가능. 6. 구리스 · 기름 등에 의한 방청과 비교하여 외관이 깨끗함. 7. 공정개선에 의한 원가절감. 8. 프레온(Freon) 등의 탈지용제가 불필요 하며 프레온 규제에 대응할 수 있음.

기화성방청제(Volatile Corrosion Inhibitor, VCI)는 다양한 약품들이 사용되며, 일반적으로 한가지 종류로 모든 금속에 유효한 것은 없다. 대표적으로 철강용으로는 [디시크로헥실아민카바메이트] (DICHAN), [디소프로암모늄나이트라이트](DIPAN), [시크로헥실아민카바메이트] (CHC), 아초산소다+암모니아, 아초산소다+암모늄 등이 사용되며, 동으로 대표되는 비철금속용으로는 벤조트리아졸, 톨리트리아졸 등이 이용되어진다.

기화성방청제는 유기아민계 VCI, 톨리아졸계 VCI 등을 혼합한 것으로서 철강뿐만 아니라 주철, 동, 동합금, 땜납, 아연도금강판, 알미늄 주물 등의 다양한 금속에 유효하며, VCI는 미군(MIL규격)에서 사용이 인가된 것으로서, 그 안정성에 대해서는 전혀 문제가 없다.

동 이외의 금속에 대하여 혼합성분의 미량의 가스가 효과를 발휘하며, 철 종류의 금속에 대해서는 유기아민계 VCI가 많이 적용되어진다. 밀폐공간에서 기화한 가스분자가 방청환경을 만들어 그 분자가 정전기력 또는 중성원자간의 인력에 의해 금속표면에 물리적으로 흡착하여 부식을 방지하며, 각 분자는 <흡착=탈착>의 평형관계에 있으며, 개방된 대기로 확산되는 특성을 갖는다. 이러한 기화성 방청제의 방식 메커니즘은 <그림 40>과 같다.



<그림 40> 기화성 방청제의 방식 메커니즘

동 및 동 합금에 대하여 혼합 성분내의 트리아졸계 VCI가 효과적이며, 다음과 같이 반응하여 동 표면에 벤조(또는 트릴), 트리아졸 동염의 피막을 형성하여 부식을 제어한다. 이러한 방청제의 반응과정은 다음 식과 같다.

$$1/2O_2 + 2C_6H_4N_2 \cdot NH = (C_6H_4N_2 \cdot N)_2 \cdot Cu + H_2O$$

기체상의 부식은 일반적으로 산소, 습도와 대기 오염원 등과 같은 조합적인 환경인자에 의하여 기인되며 이외 부가적인 인자로는 비,눈,먼지,재 바람 등이 있다. 또한 이러한 기체상에 의한 부식속도는 금속의 상태, 산과 염기 등에 의해서 가속화되는 경향을 보인다.

일반적으로 금속표면에는 전해질이 포함된 수분막이 형성되며, 60% 상대습도 이하에서는 철의 부식은 황과 질소산화물의 광화학적 반응에 의해서도 부식은 촉진되어진다. 대기에 의한 부식 제어방법으로는 코팅, 페인팅과 부식 저항성을 증가하기 위한 합금 등이 이용되나, 효과적이며 경제적인 방식방법 중의 하나는 기화성 부식

방지제 (Vapor Corrosion Inhibitor, VCI)를 이용한 밀폐 환경에서의 기체상 부식 인자를 제어하는 방법이다. VCI 물질은 대기하에서 적절한 증기압을 갖으며 금속표면에 흡착하여 상대적으로 강하고 안정한 화학적 결합을 형성하는 특성을 보인다. 일반적으로 부식은 전기화학적 메커니즘을 보이며 이는 각각 음극과 양극에서 산화반응과 환원반응을 형성한다. 이는 <표 35>와 같다.

<표 35> 금속에서의 전기화학적 부식 메커니즘

Anodic Oxidation	Cathodic Oxidation
$M_0 \rightarrow M^{2+} + 2e^-$	$1/2\ O_2 + H_20 + 2e^- \rightarrow 2(0H^-)$

일반적으로 VCI는 대기하에서 적절한 포화증기압을 갖는 이차 electrolyte-layer inhibitor로 정의하며 금속 계면에서 상대적으로 안정하게 결합하여 금속의 부식을 억제하는 보호막을 형성한다. VCI의 증기압이 실온 대기압 하에서 10-6 Torr 정도의 낮은 경우 초기 부식방지에 불충분한 효과를 보이며 또한 VCI와 보관 공간의 밀봉이 완벽하지 못하면 충분한 농도의 VCI 효과를 얻을 수 없다. 그리고 VCI의 증기압이 너무 높은 경우 (0.1 Torr 이상) 이의 방식 유효성이 단기간에 제한적이다. 일반적으로 부식속도는 온도가 증가함에 따라서 상승하게 되며 VCI의 휘발속도 역시 유사한 온도 의존성을 갖는다.

Inhibitor로서의 화학적 성분의 효율은 금속표면에 대한 흡착력과 온도에 따른 증기압 특성 등에 의해서 결정되며 화학적 구조도 Inhibitor의 효율에 영향을 미친다. Rosenfeld 등은 inhibitor의 성능에 대한 화학구조 (-OH, NO_2, NH_2 등)의 영향에 관한 연구를 하였으며 Cyclohexylamine, Hexamethyleneimine, piperidine, morpholine과 benzylamine 등이 가장 효과적인 염기성 성분들이며 benzoate 계 화합물은 ortho나 meta 위치에 친전자성 (eletrophilic) nitro 관능기가 도입되었을 때 이의 효율성은 증가되어진다. 복합 에테르와 약염기성 방향족 아민 등은 적합하지 않은 Inhibitor이며 Ammonium carbonate ((NH4)2CO3)와 Copper ammonium carbonate ($Cu(NH_3)_2CO_3$) 등도 효과적인 무기염계 Inhibitor로 알려져 있다.

Wakaoka와 Yamamoto는 다양한 음이온과 유기산의 존재하의 철의 부식시험을 수행하였으며, 음이온에 의한 부식의 정도는 다음의 순서대로 감소하며, 지방산류에 있어서 C8~C10의 carboxylic acid에서 최대의 부식을 보인다.

음이온에 의한 부식 : thiosulfate(S2O32-) > nitrate > chloride > sulfate > dichromate > acetate > cyanide > orthophosphate > hydroxide > carbonate > permagnate(MnO_4-) > iodide(I-) > ferricyanide($Fe(CN)_6^{3-}$) > ferrocyanide($Fe(CN)_6^{4-}$)

Romanov와 khanovich에 의해서 VCI의 성능은 inhibitor 손실 시간, 상대적인 inhibitor 손실량, 처음 부식이 발생한 시간, 부식이 시작되었을 때의 VCI의 잔류량과 부식속도 등으로 평가가 가능하다. VCI의 개발에 있어서 다양한 시스템(환경)에서의 증기압의 측정이 중요하며, 이러한 증기압은 작은 관을 통한 기체의 확산속도를 이용하여 측정한다. Trabanelli 등은 10 ppm의 이산화황(SO_2) 하에서의 가속부식시험을 행하였으며, 다양한 aliphatic, alicycle과 방향족 아민 등에 대한 Inhibitor 성능을 확인하였다. 이는 <표 36>과 같다.

<표 36> 가속부식시험에 따른 다양한 유기화합물의 Inhibitor 효율

(10 ppm의 이산화황(SO_2) 환경에서의 Armco Iron)

화학명	Inhibitor Efficiencies (%)
n-hexylamine	92
n-dihexylamine	57
n-octylamine	94
n-decylamine	84
n-dodecylamine	50
cyclohexylamine	80
dicyclohexylamine	95
N,N-dimethyl cyclohexylamine	93
N,N-diethyl cyclohexylamine	94
aniline	40
diphenylamine	16
triphenylamine	17
N,N-dimethylaniline	87
N,N-diethylaniline	23
N,N-dimethyl-meta-toluidine	52
N,N-dimethyl-para-toluidine	80
N,N-diethyl-ortho-toluidine	15
N,N-diethyl-meta-toluidine	12
N,N-diethyl-para-toluidine	44

나. 기화성 부식억제제 개발내용

(1) 기화성 부식억제제의 조성

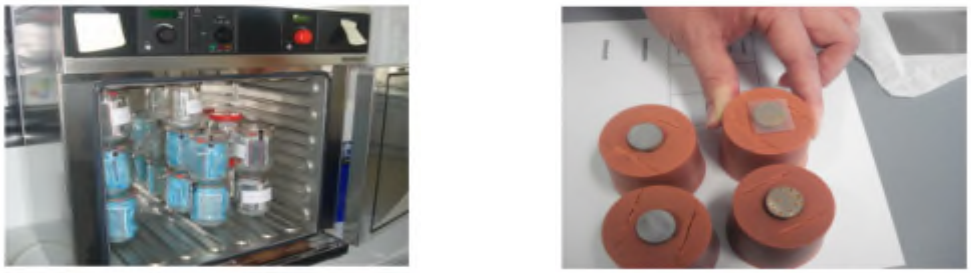
기화성 부식억제제는 아질산염 나트륨(sodium nitrite, SN), 유기계 첨가제(영업비밀)과 유기산염계 방청제로 구성되며, 조성에 따른 내구 방청성을 평가하였다. 이의 내구 방청성은 JAR TEST와 온·습도사이클링 시험을 실시하였다. 기화성 부식억제제의 조성은 <표 37>과 같다.

<표 37> 기화성 부식억제제의 조성

시료명	SN (함량%)	유기계 첨가제 (함량%)	유기산염계 방청제(함량%)
시료 1	30	10	60
시료 2	20	10	70
시료 3	10	10	80

(2) JAR TEST에 의한 방청성

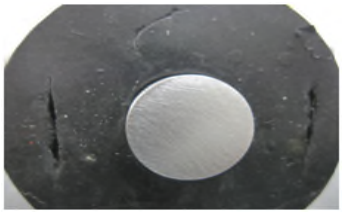
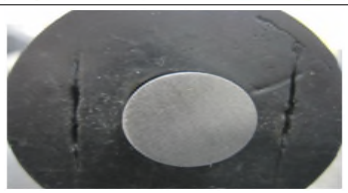
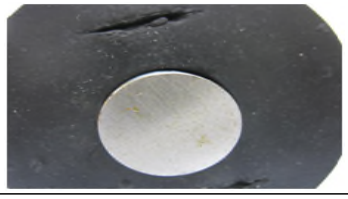
JAR TEST는 JAR 용기, 1010 쿠폰, 연마기, 건조기, 인큐베이터 등을 이용하여 KS T 1085에 준하여 실시하며, 이의 시험 장비 및 1010 쿠폰은 <그림 41>과 같다.



<그림 41> JAR TEST용 1010 쿠폰 및 인큐베이터 이미지

40 ℃의 온도에서 2시간 노출 후 다시 상기의 쿠폰을 상온에서 2시간 방치한 후 금속표면의 녹상태를 확인한다. 상기 기화성 부식억제제의 조성에 따른 JAR TEST의 시험결과는 다음의 <표 38>과 같다.

<표 38> 기화성 부식억제제의 조성에 따른 JAR TEST의 시험결과

시료명	1010 쿠폰의 표면 상태	JAR TEST 평가결과
시료 1		LEVEL 3
시료 2		LEVEL 3
시료 3		LEVEL 2

(3) 온습도 사이클링에 의한 방청 내구성

기화성 방청제의 실험방법은 국내에 KS T 1085 (기화성 방청제)에 명시되어 있으나 24시간만에 결과를 확인하는 점, 방청성능의 정량 평가가 어렵다. 또한 조해성이 높은 방청제에 유리한 결과를 보이는 문제가 있어 독일 Volkswagen사와 Excor사가 공동으로 개발한 부식 가속 시험법을 인용하여 시행하였다.

(가) 시료의 제조

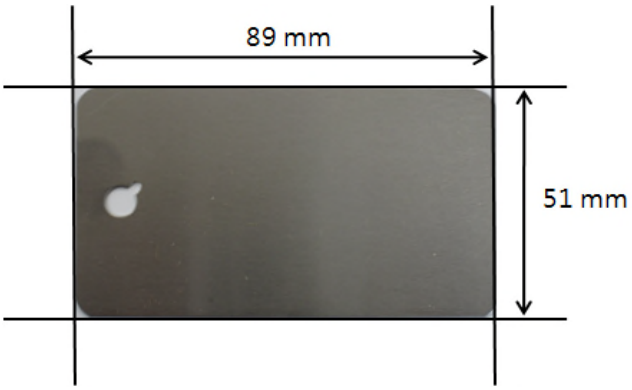
각 시료는 성분과 조성별로 배합기를 이용하여 30분간 충분히 고르게 배합시켜 준비한다.

(나) 시편의 제조

방청성능 평가 시 사용되는 시편의 재질과 표면처리 상태는 녹발생과 상당히 밀접한 관계가 있기 때문에 이를 다음과 같이 표준화하여 방청성능 평가에 활용하였다.

(다) 시편의 재질 및 규격

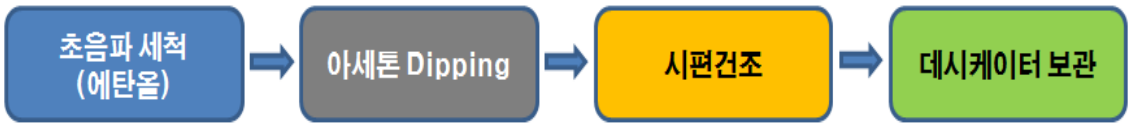
방청성능 평가에 사용되어질 시편의 재질은 1010 steel로 하였으며, 이의 규격은 다음의 <그림 42>와 같다.



<그림 42> 1010 steel 금속시험편의 형상 및 치수

(라) 시편의 표면처리

시편의 표면처리는 방청성능평가에 영향을 미치며, <그림 43>과 같이 초음파 세척 및 아세톤과 에탄올 dipping 절차를 거친 표준화된 시험편을 이용하였다.



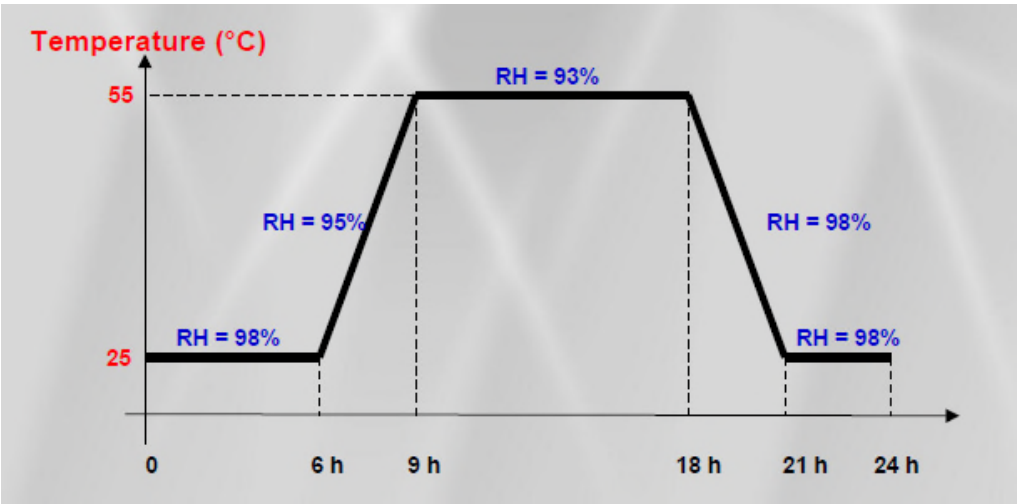
<그림 43> 시편 표면처리 순서

(마) 시료 투입 및 포장

세척된 시편은 아크릴 프레임에 고정 한다. 시료는 부직포에 0.05g씩 포장 후 프레임과 같이 두께 0.08mm의 LDPE 필름으로 밀봉하여 씰링한다. 시료마다 5개의 시편을 각각 포장하여 준비한다. 이후 VCI가 포장 내부에 충분히 포화될 수 있도록 24시간 실온에 방치한다.

(바) 부식 가속 조건

24시간 실온에 방치되었던 각 포장들을 Climate chamber (제조사 : 제이오텍, 모델명 TG-300)에 투입한다. 환경 설정은 <그림 44>의 독일 EN60068-2-30규격의 부식가속시험 사이클에 준한다. 테스트 기간은 아래의 온습도 싸이클을 28회 반복하여 시행한다.

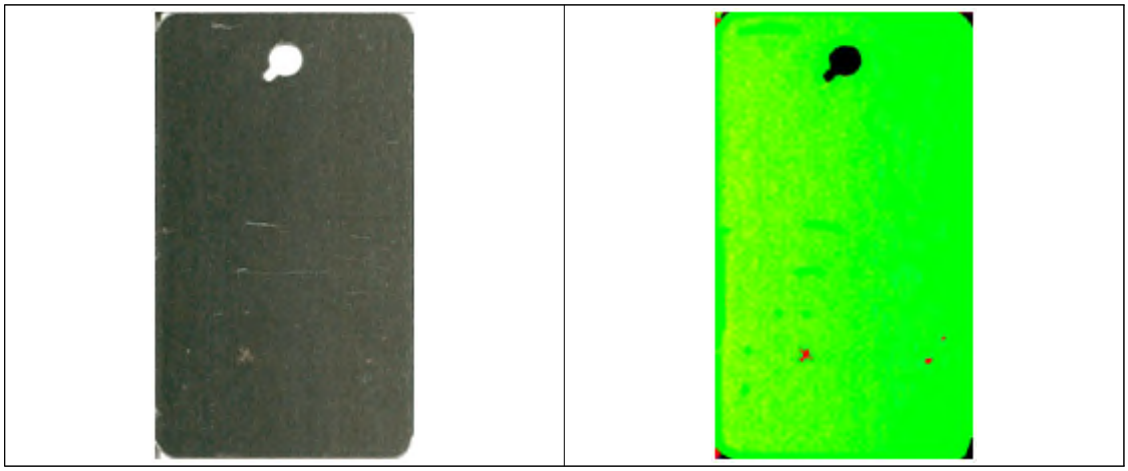


<그림 44> 온습도 사이클링 시험의 주기 및 조건

(사) 방청성능의 평가

28cycle의 부식 가속시험 후 시편을 꺼내어 스캐너에 스캔 후 Scion image program을 이용하여 녹의 면적을 계산함으로써 평가한다.

Scion Image는 다양한 분야에서 이용되는 디지털 그래픽 프로그램이며, 특정 유기물이 차지하는 면적이나 빈도수의 측정이 가능하다. 또한 이미지를 <그림 45>와 같이 HSV(hue 색조, saturation 채도, value 값, within the RGB color space) 모드에서 가시화, 선택화하여 분석을 가능케 한다.



<그림 45> Scion Image 프로그램을 이용한 발청도 평가 이미지 예

(아) 실험결과

각 실험에 사용된 시료의 성분 및 조성에 따른 방청 결과는 <표 39>와 같이 나타났다.

<표 39> 기화성 부식억제제의 온습도사이클링 시험 발청도 평가

시료명	시편-1	시편-2	시편-3	시편-4	시편-5	평균
시료 1	0.07%	0%	0%	0.01%	0.02%	0.020%
시료 2	0.16%	0.15%	0.30%	0.24%	0.01%	0.171%
시료 3	3.08%	0.20%	0.19%	0.03%	0.03%	0.706%
Control	6.806 %					6.806%

개발된 VCI 방청제는 무기계 방청제와 유기계 방청제 그리고 방청촉진제의 조합으로 구성되었다. 조성에 따라 8.5배에서 35배 정도의 성능 차이가 발생되었다. 부식가속테스트를 실제 시간으로 정량 환산하는 방법은 알려지지 않았다. 본 실험을 통해서는 방청제를 투입하지 않은 Control 시편과의 비교를 통해 부식 가속조건에서 약 340배 정도 부식에 견딜 수 있는 방청력이 있음을 추정할 수 있었다.

(4) 압력하의 온습도 사이클링 시험 기화성 부식억제제

기화성 부식억제제의 제품은 일정 압력하에서 고온, 고습의 환경에 노출될 경우 수분 포화 상태에서 중량물에 의해 압력을 받을 때 접촉 표면의 금속의 오염 여부를 평가하기 위해서 실시하였다.

이의 시험 방법은 다음과 같다.

3g 단위로 포장된 VCI Powder를 물 100ml가 담긴 비이커에 24시간 침적시킨 후 수분이 포화된 VCI Powder를 HG강판과 steel 강판 사이에 <그림 46>과 같이 접촉시키고 강하게 묶어둔 후 일반필름으로 밀봉한다.

24시간 후 Climate Chamber에 투입하며 각 샘플에 압력을 주기 위해 포장된 샘플 위에 5kg의 중량물을 올려놓으며, 이의 온습도 사이클은 상기의 온습도 사이클링 시험과 동일하다. 이의 시험결과는 <그림 47>과 같다.



<그림 46> 시험편 이미지



<그림 47> 압력하의 온습도 사이클링 시험 기화성 부식억제제의 평가 결과

다. 기화성 부식억제제 및 성능평가

(가) 기화성 부식억제제

기화성 부식억제제는 철강의 녹 발생 방지에 사용하는 분말의 기화성 방청제로, 상온에서 승화성이 있고, 녹 발생 방지 효력을 가지는 화합물 또는 그 화합물을 주성분으로 하는 혼합물로 이루어진다. 기화성 방청제의 종류는 <표 40>과 같다.

<표 40> 기화성 방청제의 종류

종류		사용 범위에 따른 구분	녹 발생 방지 효력을 발휘하기까지의 시간에 따른 구분
1종	H형	철강에 비철금속이 코팅되어 있는 경우, 그리고 철강과 비철금속이 조합되어 존재하는 경우에 사용 가능한 것.	속효성
	L형		지효성
2종	H형	철강에 한하여 사용 가능한 것.	속효성
	L형		지효성
비고 속효성과 지효성, 기화성 방청성 시험에서 냉수 주입까지의 시간으로 구분하고, 속효성은 1시간, 지효성은 20 시간으로 한다.			

기화성 방청제의 품질은 KS T 1085, 기화성 방청제에 따르며, 품질은 <표 41> 에 따른다.

<표 41> 기화성 방청제의 품질 기준

종 류 \ 시험항목		폴리에틸렌가공지와의 공존성	비철금속과의 공존성		기화성방청성	노출 후의 기화성 방청성	접촉 부식성
			구리	알루미늄			
1종	H형	이상이 없을것	부식이 없을것		녹이 없을 것	-	녹이 없을것
	L형					녹이 없을것	
2종	H형	이상이 없을것	-	-	녹이 없을 것	-	녹이 없을것
	L형					녹이 없을것	

(나) 기화성 부식억제제 시험방법

기화성 부식억제제 평가 시험은 KS T 1085 - 기화성 방청제의 방청력 시험방법에 따라 시험하였다.

① 시험 개요

입이 넓은 병의 고무마개 중앙에 알루미늄관을 꽂고, 그 끝에 탄소강 시험편을 끼운다. 유리병 바닥 부분에 습도 조절용 글리세린 수용액을 넣고, 바닥에 기화성 방청제 분말을 바닥에 넣고, 시험체 유리병의 마개를 닫은 후, 시험편에 결로를 일으키기 위하여 알루미늄관에 냉수를 주입한다. 3시간 후, 물을 빼고, 일정시간 방치한 후에 탄소강 시험편의 녹 발생 유무를 조사한다.

② 시험편

○ 시험편의 제작

- 시험편은 지름 16㎜, 길이 13㎜의 일반 강재의 한 끝에 지름 및 깊이가 9.5㎜인 구멍을 뚫는다.

○ 시험편의 조정

- 연마 : 구멍을 뚫은 반대 끝을 연마포 또는 연마지로 연마한다.
- 세척 : 아세톤에 담그고 연마면의 오염을 깨끗한 종이 또는 풀을 먹이지 않은 깨끗한 천으로 닦아내고, 거기에 오염이 묻어나지 않을 때 까지 깨끗하게 한다.
- 보존 : 즉시 시험에 사용하지 않을 경우는 포장용 실리카겔 건조제를 넣은 데

시케이터 속에 보존한다. 다만, 8시간 이상 경과한 시험편은 다시 연마, 세척해야 한다.

- 재사용 : 시험편을 연마 재사용할 때, 시험편의 연마면과 구멍 바닥의 거리가 3.0㎜ 이하가 되어서는 안된다.

③ 시험체

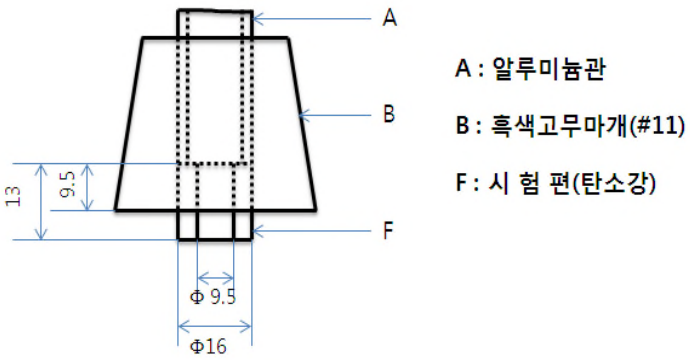
○ 시험편은 구멍을 낸 쪽의 끝부분을 중앙부에 지름 약 15㎜의 구멍이 있는 #11 고무마개에 9.5㎜ 삽입한다.

○ 알루미늄관을 #23 고무마개의 중앙에 양끝이 같은 길이만큼 나오도록 꽂고, 고무마개 밑쪽 알루미늄관의 앞 끝은 시험편에 닿을 때까지 a)의 고무마개 구멍에 삽입한다. 이 경우, #23 고무마개에는 기화성 방청제를 분무하기 위하여 유리관을 고무마개 두께만큼 꽂아 넣는다. 또한, 시험편을 취급할 때는 지문이 묻지 않도록 한다.

○ 알루미늄관에는 단열을 위해 시험편을 부착한 쪽의 #11 고무매가와 #23 고무마개 사이의 부분에는 고무관을, 또, 역방향으로 돌출한 알루미늄관에는 중앙에 약 15㎜의 구멍을 뚫은 #11 고무마개를 #23 고무마개에 닿을 때까지 삽입한다.

○ 입이 넓은 마개달린 갈아 맞춤병의 바닥에 상대습도를 약 90%로 조절하기 위해 글리세린 수용액(35%) 10ml를 넣고, 이어서 b)의 시험편을 부착한 #23 고무마개로 마개를 한다. (<그림 48> 참조)

○ 기화성 방청제는 충분히 건조하여 막자사발로 분쇄한 것을 0.05g을 취하여 입이 넓은 마개달린 갈아맞춤병의 밑에 균일하게 살포하고, 글리세린 수용액(35%) 10ml를 글리세린 수용액용 유리용기에 넣는 방법으로 채용해도 좋다.

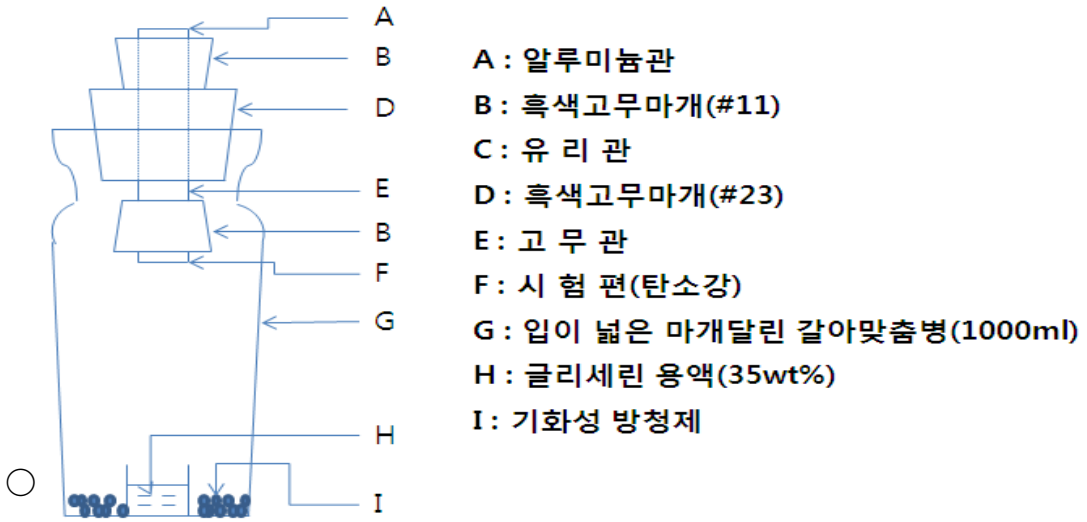


<그림 48> 시험편 부분의 확대 그림

④ 시험 방법

○ 시험체는 20±2℃로 유지한 항온장치에 넣고, H형의 기화성 방청제에 대해서는 1시간 후, L형 기화성 방청제에 대해서는 20시간 후에 0.0~2.0℃의 물을 알루미늄관에 채우고, 물을 주입한 3시간 후, 그 물을 제거하여 시험편 연마면의 녹 발생 유무를 확대경을 사용하여 육안으로 조사한다 (<그림 49> 참조).

○ 이 시험은 시험편 3개에 대하여 동시에 진행하여 3개중 2개 이상에 녹이 인정되는 경우는 녹이 발생한 것으로 판정한다. 또, 3개중 1개에 녹이 인정되는 경우는 다시 시험을 반복하여 3개 중 1개 이상에 녹이 인정되는 경우는 녹이 발생한 것으로 판정한다.



<그림 49> 기화성 방청성 시험장치

라. 기화성 부식억제제 방청성 시험결과

기화성 부식억제제 분말을 아래의 유리병에 넣고, 0~2℃의 물을 알루미늄관에 채우고, 물을 주입한 3시간 후 그 물을 제거하여 20±2℃로 유지되는 항온항습실에 20시간 방치한 후, <그림 50>에서처럼 시험편 연마면의 녹 발생 유무를 육안으로 관찰하였다.



<그림 50> 방청성 시험 사진



시험편 #1 시험편 #2 시험편 #3

<그림 51> 방청성 시험전 기준 시험편



<그림 52> 방청성 시험 중

<그림 51>은 방청성 시험의 기준이 되는 탄소강 시험편이며, 이 시험편을 유리병에 육안관찰결과, 기화성 부식억제제의 방청성 시험에서 육안으로 관찰된 녹이 보이지 않았다. <그림 52>는 방청성 시험 전, 기준이 되는 탄소강 시험편이며, 시험편 3개를 유리병에 넣어 시험을 실시하였고, <그림 53>과 같이 20 시간 후 탄소강 시험편 3개 모두 녹이 관찰되지 않았다.



시험편 #1 시험편 #2 시험편 #3

<그림 53> 방청성 시험후 기준 시험편

마. 기화성 부식억제제 고찰

기화성 부식억제제는 주로 기계 장치나 부품의 포장 내부에 분말을 넣던가 또는 용제에 녹인 액을 분무하는 형태로 사용하거나 또는 기화성 부식억제제를 도포한 방청필름으로 부품을 포장하여 사용하고 있다. 이런 기화성 부식억제제는 높은 증기압을 가진 물질로서 대기중에 증발하여 금속 표면에 접촉하고 있는 물분자 표면에 녹아들어가 금속 표면의 부식억제 역할을 한다. 사용되는 물질로는 금속 표면과 강하게 흡착되는 극성기(대부분 질소화합물)를 포함하고 있으며, 아민의 아질산염, 탄산염, 벤조산염, 규산염 등을 주로 사용하고 있다.

국내의 무도장 내후성강은 사람이 직접 들어갈 수 있는 크기에서부터 사람이 들어갈 수 없는 크기까지 다양하게 시공되었다. 사람이 들어갈 수 있는 대형 크기의 교량의 박스거더의 경우, 내부 녹 방지 및 녹제거를 위하여 각종 표면처리 및 도장처리를 수행할 수 있으나, 사람이 들어갈수 없는 교량의 박스거더 내부는 작업자의 도장처리가 곤란하기 때문에, 소형 크기의 박스거더 내부의 녹 발생 저지를 위한 기화성 부식억제제의 사용을 검토하기 위하여 성능 평가를 진행하게 되었다.

5. 수용성 부식억제제 개발

가. 수용성 부식억제제 개요

(1) 부식억제제

용액이 금속 표면과의 반응에 의해서 현장에서 보호피복을 생성하여 부식성 인자와의 접촉을 차단하여 금속 표면을 보호한다.

(2) 부식억제제의 분류

부식억제제는 적용환경, 성분 및 작용 메카니즘에 따라 <표 42>와 같이 분류된다.

<표 42> 부식억제제의 분류

적용 환경에 따른 분류	성분에 따른 분류	작용메카니즘에 따른 분류
수용액에 용해시켜 사용	무기 부식억제제	흡착형 부식억제제
석유계 액체에 용해시켜 사용		부동태피막 형성 부식억제제
기화성의 부식억제제로 기상 중에 사용	유기 부식억제제	피막형성형 부식억제제
		기화성 부식억제제

<표 42>에서 무기 부식억제제는 주로 pH가 중성에 가까운 산소가 포함된 수용액에서 사용되며, 산성 또는 염기성 수용액이거나 석유계의 액체와 기상 중의 부식 억제제는 주로 유기화합물이 사용되며, 부식억제제 작용 메카니즘에 따라 다음과 같이 분류한다.

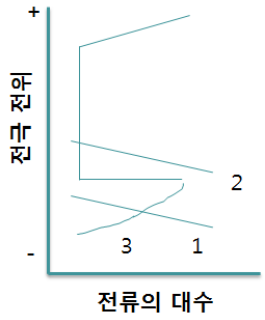
(가) 흡착형 부식억제제

흡착형 부식억제제는 부식되는 금속의 표면에 물리흡착 또는 화학흡착을 하여 부식반응이 진행되는 면적을 감소시킴과 동시에 알킬라티칼이 금속표면을 덮음으로써 H^+ 이온이 용액으로부터 금속표면에의 접근 차단 또는 금속표면부터 Fe^{2+} 용액쪽으로 확산되어가는 것을 막는 효과(흡착형 부식억제제는 부식되는 금속의 표면에 물리흡착 또는 화학흡착을 하여 부식반응이 진행되는 면적을 감소시킴과 동시에 알킬라티칼이 금속표면을 덮음으로써 H^+ 이온이 용액으로부터 금속표면에의 접근 차단 또는 금속표면부터 Fe^{2+} 용액 쪽으로 확산되어가는 것을 막는 효과)

(나) 부동태피막 형성 부식억제제

부동태 피막형 부식억제제는 산화력을 가진 부식억제제로서 금속표면을 산화시켜

부동태 피막을 만들어 부식을 억제하게 된다. 다음 그림 상의 음극의 <그림 54>의 분극곡선 2와 같이 플러스 전위로 이동하게 되어 부동태의 전위에 오게 한다. 이러한 형태의 전형적인 부식억제제로는 크롬산염($Na_2Cr_2O_7$)이며 주로 내연기관, 정류기, 보일러 등의 냉각용재순환급수에 사용한다. $Na_2Cr_2O_7$의 농도는 보통 0.04~0.1% 정도로 사용하였으나 크롬이 유해하므로 최근에는 환경보존을 위해 농도를 1/100 정도로 줄이고, 그 대신 유기흡착형 부식억제제와 함께 사용하는 경우가 많다.



음극분극 곡선

1 : 부식억제제 농도가 낮을 때
2 : 부식억제제 농도가 높을 때
3 : 양극분극

<그림 54> 부식억제제의 분극곡선

(다) 침전형성형 부식억제제

부동태 형성형 부식억제제가 형성하는 부동태 피막의 두께가 0.1 ㎛ 이하인 것에 비하여 0.1~10 ㎛ 에 달하는 두꺼운 불용성 침전 피막을 금속표면에 형성, 피막이 치밀하고 전기저항이 커야 하며 피막에 금속을 부식시키는 환경에서 고립시킬 수 있는 부식억제제를 말한다. (철의 인산염이나 규산염의 피막을 형성시켜 부식을 억제시킴)

(라) 기화성 부식억제제

기화성 부식억제제는 대기 중 금속표면의 물분자에 흡착하여 소수성의 표면으로 변화시켜 방식 효과를 나타낸다고 알려져 있다. 기화성 부식억제제는 높은 증기압을 가진 물질로서 금속표면과 강하게 흡착하는 극성기(대부분 질소화합물)를 포함하며 아민의 아질산염, 탄산염, 벤조산염, 규산염 등이 있다. (유효한 기화성 부식 억제제로는 DICHAN 이 있음) (DICHAN - dicyclohexylammonium nitrite)

(3) 실제 사용되는 부식억제제의 종류

실제 산업현장에서 사용되는 부식억제제의 종류는 <표 43>과 같다.

<표 43> 실제 사용되는 억제제의 종류

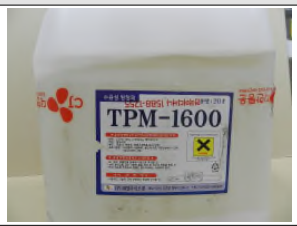
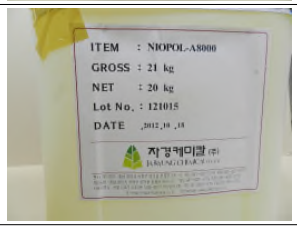
물	
음료수	$CaCO_3$ 침전, 규산염, 다인산염, 아연염
재순환냉각수	크롬산염, 질산염(300-500ppm), 다인산칼슘(15-37ppm), 규산염(20-40ppm)
자동차냉각수	아질산염, 벤조산염, 붕산나트륨
증기복수기	중화제: 암모니아, morpholine, cyclohexamine, benzylamine
염수 및 해수	냉동염수: 크롬산염(2000-3300ppm), 묽은염수: 아질산나트륨(3-10%) 염분제거한 고온의 염수: 크롬산염과 인산염의 혼합(50-100ppm)
원유 생산 및 정제	
1차 및 2차 회수	Fatty imidazolines, 여러 종류의 아민(primary amine, diamines, amido-amines, oxyethylated primary amines, alkyl pyridines, quatermized amines
정제	Imidazoline, derivatives

나. 기존 수용성 부식억제제의 성능평가

(1) 국내외 수용성 부식억제제

대표적인 기존의 국내외 수용성 부식억제제는 <표 44>와 같다.

<표 44> 국내외 수용성 부식억제제

구분	부식억제제	구분	부식억제제
1		2	
3		4	
5		6	
7		8	
9			

(2) 수용성 부식억제제 성능평가 항목

수용성 부식억제제 성능평가 항목으로는 크게 다음의 5가지가 고려된다.

- 유해성 평가
- 강재 부식성 평가
- NaCl 침지 시험 평가
- 항온항습 시험 평가

- 염수분무 시험 평가

각 평가의 관련 기준은 아래의 기술에 따른다.

(가) 유해성 평가

제품의 유해 원소는 사용 및 폐기 단계에서 유해물질 배출과 관련하여 <표 45>의 기준에 적합하여야 한다.

<표 45> 유해 원소 기준

항목	납 (Pb)	비소 (As)	카드뮴 (Cd)	수은 (Hg)	크롬 (Cr)	구리 (Cu)	니켈 (Ni)	아연 (Zn)
기준 (mg/kg)	5이하	2.5이하	0.05이하	0.05이하	15이하	20이하	2.5이하	50이하

[한국환경산업기술원 친환경 인증 기준(EL 610)]

(나) 강재 부식성 시험 평가

시험은 1주간의 경과에 따른 무게감량이 염화나트륨 대비 5% 이하이여야 한다.

① 시험에 사용된 강재 부식성 시험편은 <표 46>의 ASTM F 436 (Standard Specification for Hardened Steel Washers)의 기준에 상응되는 시험편을 사용하였고 이는 <그림 55>과 같다.

<표 46> 강재 부식성 시험에 사용된 시험편

시험 항목	ASTM 기준치	S1	S2	S3
P(%)	0.050이하	0.013	0.013	0.013
S(%)	0.060이하	0.004	0.004	0.004
로크웰경도	38~45 HRC	42 HRC	41 HRC	44 HRC



<그림 55> 강재 부식성 시험에 사용된 시험편

② 시험 방법은 북미 제설기관협의체인 PNS(Pacific Northwest Snow그림hters)의 Test Method B : Corrosion Rate As Conducted From The NACE Standard TM0169-95 (1995 Revision) And As Modified By The Pacific Northwest States' 에 따른다.

③ 염화나트륨은 시약급을 사용하며, 부식시험에 사용하는 용액은 각 부식억제제에 10.0 무게%의 농도로 하여 NaCl을 녹여 조제한다.

④ 10분간 침지 후, 50분간 건조를 1 cycle로 하여 168 cycle로 1주 시간동안 시험을 진행한다.

⑤ 부식이 완료된 시편은 부드러운 모래를 사용하여 (552 ± 69) kPa 의 압력으로 블라스트 처리하여 세척한 후 무게를 측정하여 비교한다.

⑥ 시험 결과는 단위면적당 무게감량(mg/cm^2)의 평균으로 나타내어 표시한다.

(다) 수용성 부식억제제 피막 항온항습시험

수용성 부식억제제에 강재 부식성 시험편을 5분 침지 후, 24시간 상온에서 건조한 다음, 35 ℃, 95 % R.H. 로 유지되고 있는 항온 항습기에 4주간 넣은 후, 시험편 표면의 녹발생 유무를 육안 관찰한다.(4주 후, 육안으로 관찰된 녹이 없어야 한다.) 또한 무게감량을 측정한다.

(라) 염수분무 시험 (24시간)

수용성 부식억제제에 강재 부식성 시험편을 5분 침지 후, 24시간 상온에서 건조한 다음, 35 ℃, 5 % NaCl 의 염수분무 시험기에 장착하고 24시간 후, 시험편 표면의 녹발생 유무를 육안 관찰한다.

(3) 수용성 부식억제제 성능 평가 결과

수용성 부식억제제는 기본적으로 환경에 친화적인 요소가 필요하므로, 부식억제제의 유해성 평가는 필수적이다. 강재의 부식에 미치는 영향을 평가하는 방법으로 강재 부식성 시험, 침지시험, 항온항습시험은 성능 평가 방법으로 적절하다고 판단된다. 하지만 염수분무 시험의 경우에는 건설된 무도장 강교량이 해안가에서 멀리 떨어진 곳에 설치되어 있고, 염수분무 시험과 같은 직접적인 조건으로 부식 진행 여부를 판별하는 것은 거리가 있으므로 평가방법상에서는 배제시키는 것으로 판단하였다. 이에 따른 기존 수용성 부식억제제의 성능 평가 결과는 항목별로 다음과 같다.

(가) 수용성 부식억제제 유해성 평가 결과

유해성 시험은 KS M 0032 (고주파 유도결합 플라스마 방출 분광 분석 방법 통칙)에 따라서 시험한 결과는 <표 47>과 같다.

<표 47> 부식억제제 유해성 평가 결과

단위: mg/kg

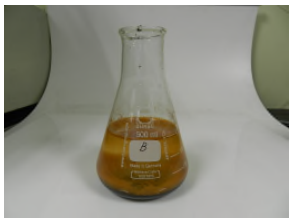
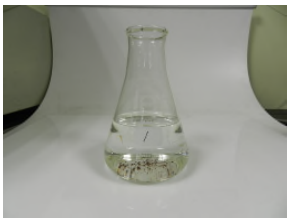
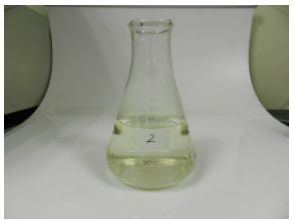
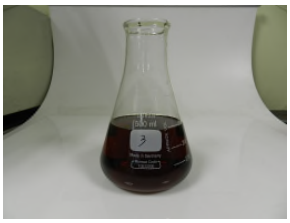
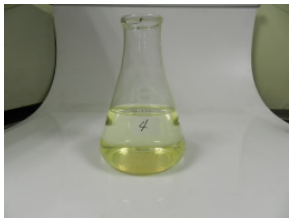
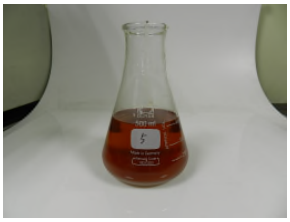
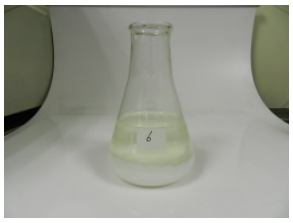
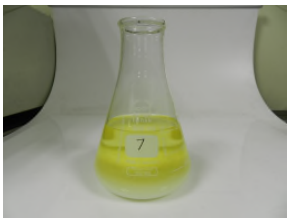
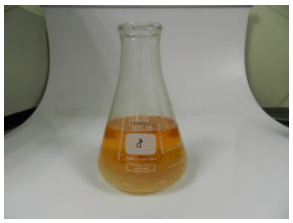
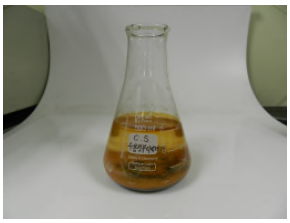
항목 / 구분	납 (Pb)	비소 (As)	카드뮴 (Cd)	수은 (Hg)	크롬 (Cr)	구리 (Cu)	니켈 (Ni)	아연 (Zn)
1	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출
2	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출
3	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출
4	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출
5	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출
6	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출
7	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출
8	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출
9	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출
비고	* 납(Pb), 비소(As), 니켈(Ni) : 불검출 (검출한계 1) * 카드뮴(Cd), 수은(Hg), : 불검출 (검출한계 0.02) * 크롬(Cr), 구리(Cu), 아연(Zn) : 불검출 (검출한계 5)							

(나) 강재 부식성 평가

수용성 부식억제제에 NaCl을 넣어 10% 농도로 조제한 용액에 시험시료를 침지 및 건조를 반복하여, 부식성 평가를 실시한다 [침지 10분, 건조 50분을 1cycle로 168cycles].

시험 후 용액의 변화상태는 <그림 56>과 같으며, 기존 수용성 부식억제제의 강재 부식성 평가 결과는 <표 48>과 같다.

<표 40>에서 노란 색으로 표시된 부분은 강재 부식성 평가결과 무게 감량이 가장 좋은 시료를 나타낸다.

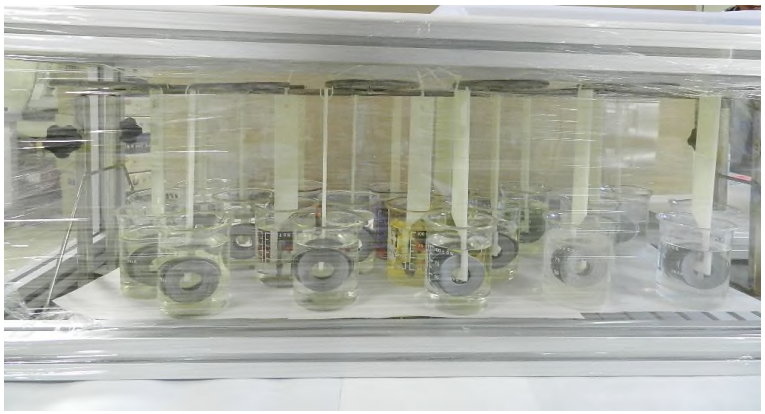
구분	시험 후 용액	구분	시험 후 용액
blank		1	
2		3	
4		5	
6		7	
8		9	

<그림 56> 강재 부식성 평가 (시험후 용액)

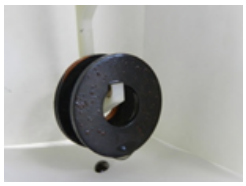
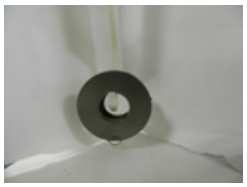
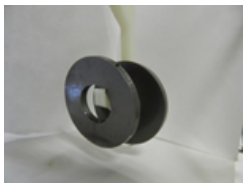
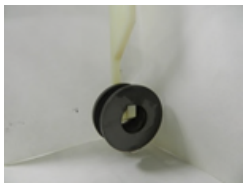
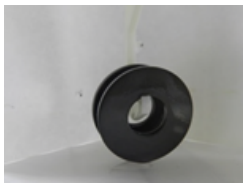
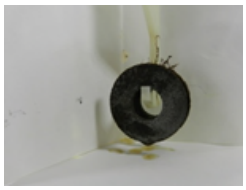
<표 48> 강재 부식성 평가 (단위 면적 당 무게 감량)

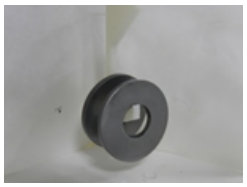
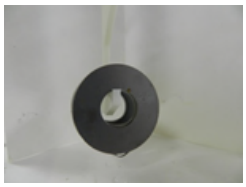
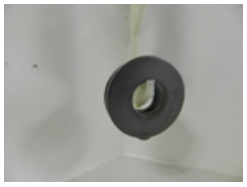
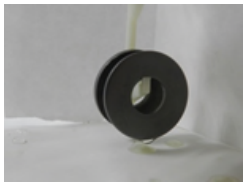
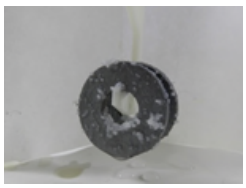
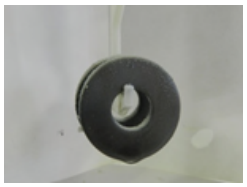
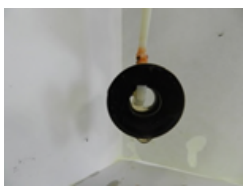
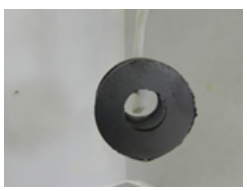
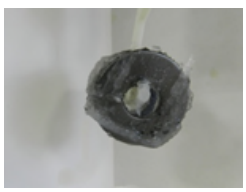
시료		면적 (㎠)	시험전 (mg)	168 사이클후 (mg)	감량 (mg)	단위면적당 무게감량 (mg/㎠)	평균 (mg/㎠)	염화나트륨 대비감량비 (%)
blank	S1	20.525	18307.8	18152.3	155.5	7.5617	8.0421	-
	S2	20.579	18027.6	17869.5	158.1	7.7086		
	S3	20.549	18144.7	17962.8	181.9	8.8558		
1	S1	20.525	18000.9	17980.5	20.4	0.9941	0.6318	8
	S2	20.537	18072.8	18065.3	7.5	0.3653		
	S3	20.526	18098.7	18087.7	11.0	0.5359		
2	S1	20.576	17985.7	17983	2.7	0.1316	0.1494	2
	S2	20.533	18018.6	18014.5	4.1	0.1997		
	S3	20.530	17973.9	17971.5	2.4	0.1169		
3	S1	20.557	17949.2	17906.9	42.3	2.0613	2.0332	25
	S2	20.502	18007	17967.8	39.2	1.9094		
	S3	20.525	18160.2	18116.5	43.7	2.1290		
4	S1	20.540	18042.2	18038	4.2	0.2047	0.3394	4
	S2	20.561	18241.6	18231.2	10.4	0.5066		
	S3	20.552	17949.6	17943.3	6.3	0.3069		
5	S1	20.533	18072.6	17940.3	132.3	6.4469	6.3530	79
	S2	20.537	18254.3	18121.4	132.9	6.4735		
	S3	20.487	18017.6	17891.6	126.0	6.1385		
6	S1	20.494	18126.8	18106.5	20.3	0.9892	1.0913	14
	S2	20.518	17958.2	17934.2	24.0	1.1690		
	S3	20.552	18098.3	18075.4	22.9	1.1156		
7	S1	20.513	17970.6	17925.3	45.3	2.2075	2.3353	29
	S2	20.502	18077.7	18026.6	51.1	2.4891		
	S3	20.561	17997.3	17949.9	47.4	2.3092		
8	S1	20.501	18157.7	18025.7	132.0	6.4323	5.9666	74
	S2	20.528	18121.2	18006.4	114.8	5.5919		
	S3	20.537	18059.5	17938.9	120.6	5.8754		
9	S1	20.521	18186.9	18030.2	156.7	7.6360	7.5645	94
	S2	20.530	18243.5	18085.3	158.2	7.7059		
	S3	20.526	18121.4	17970.5	150.9	7.3516		

<그림 57>과 같이, 수용성 부식억제제에 NaCl 를 첨가하여 5%, 10% NaCl 용액을 만든 후, 강재부식 시험편을 넣은 후, 4주 후, 강재 표면의 부식 여부를 육안 관찰한 결과 <그림 58>과 같은 결과를 얻을 수 있었다(4주 후, 육안으로 관찰된 녹이 없어야 한다).



<그림 57> 5%, 10% 염수 침지 시험

구분	5% 4주후	10 % 4주후	육안판정
Blank			적녹발생
1			**녹발생없음**
2			**녹발생없음**
3			적녹발생

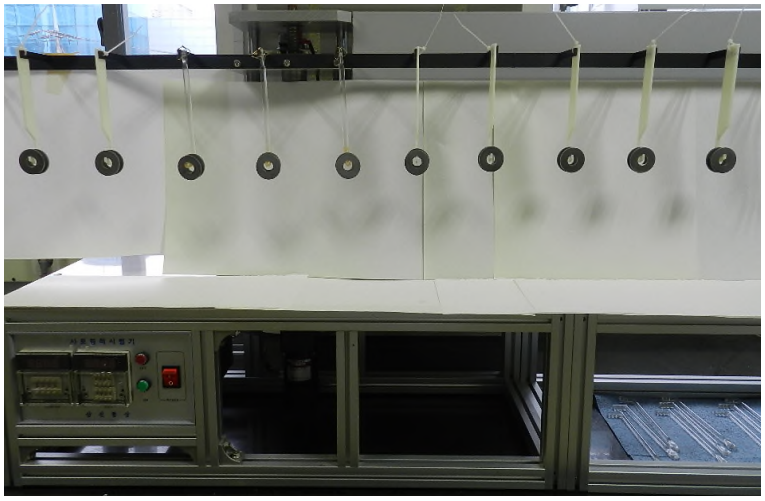
구분	5% 4주후	10 % 4주후	육안판정
4			녹발생없음
5			녹발생없음
6			녹발생없음
7			녹발생없음
8			적녹발생
9			녹발생없음

<그림 58> 침지시험 후 시편 상태 (4주)

(다) 수용성 부식억제제 피막 항온항습시험 (2주, 4주)

수용성 부식억제제에 강재 부식성 시험편을 5분 침지 후, 24시간 상온에서 건조한 다음, 35℃, 95% R.H. 로 유지되고 있는 항온 항습기에 4주간 넣은 후, 시험편 표면의 녹발생 유무를 육안 관찰한다. (4주 후, 육안으로 관찰된 녹이 없어야 한다.) 또한 무게감량을 측정한다.

<그림 59>는 시험과정을 이에 따른 결과는 <그림 60>과 <표 49>에 각각 나타내었다.



<그림 59> 수용성 부식억제제에 5분간 침지 후, 24시간 건조

구분	2주후	4주후	육안판정
Blank			적녹발생
1			적녹발생
2			적녹발생
3			적녹발생

4			녹발생없음
5			적녹발생
6			적녹발생
7			적녹발생
8			적녹발생
9			녹발생없음

<그림 60> 항온항습 시험 후 시편 상태 (2주, 4주)

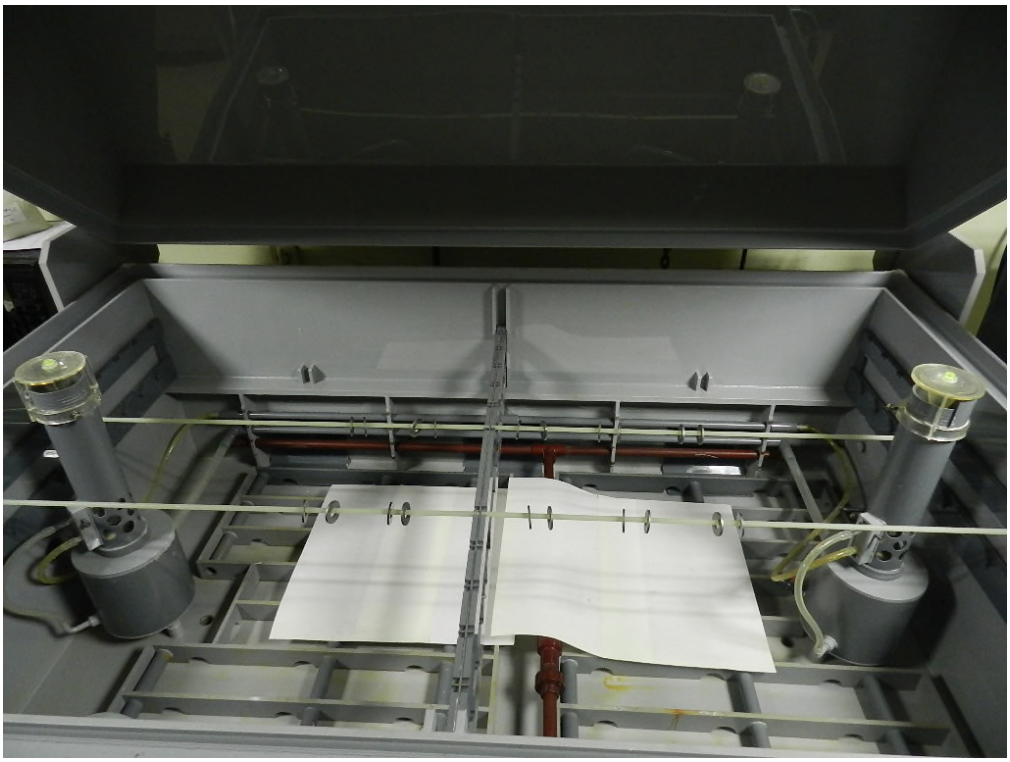
<표 49> 항온항습 시험후 무게감량 (4주 후)

시료		시험전 (mg)	168 사이클후 (mg)	감량 (mg)	평균 (mg/㎠)	염화나트륨 대비감량비 (%)
blank	S1	18089.0	18076.9	12.1	13.3	-
	S2	18096.0	18083.1	12.9		
	S3	17971.4	17956.5	14.9		
1	S1	18109.9	18109.3	0.6	0.6	4
	S2	18109.3	18108.7	0.6		
	S3	17983.5	17983.0	0.5		
2	S1	17908.5	17907.0	1.5	1.4	10
	S2	17989.9	17988.7	1.2		
	S3	18158.2	18156.8	1.4		
3	S1	17964.8	17962.0	2.8	2.7	20
	S2	18088.0	18085.2	2.8		
	S3	18058.3	18055.8	2.5		
4	S1	18118.4	18118.0	0.4	0.4	3
	S2	18166.6	18166.2	0.4		
	S3	18000.1	17999.8	0.3		
5	S1	18089.2	18088.4	0.8	0.8	6
	S2	18251.3	18250.6	0.7		
	S3	17962	17961.2	0.8		
6	S1	17951.4	17950.0	1.4	1.4	11
	S2	18048.1	18046.7	1.4		
	S3	17927.6	17926.2	1.4		
7	S1	18120.6	18119.6	1.0	1.0	8
	S2	17968.2	17967.2	1.0		
	S3	18010.7	18009.6	1.1		
8	S1	18076.5	18036.7	39.8	36.1	272
	S2	18109.3	18078.7	30.6		
	S3	17954.6	17916.6	38.0		
9	S1	18149.4	18149.2	0.2	0.2	2
	S2	18097.0	18096.8	0.2		
	S3	17977.5	17977.3	0.2		

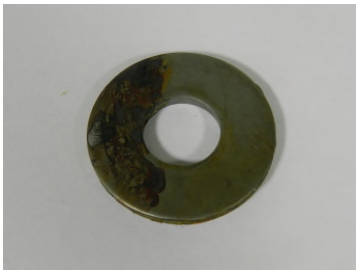
(라) 염수분무 시험 (24시간)

수용성 부식억제제에 강재 부식성 시험편을 5분 침지 후, 24시간 상온에서 건조한 다음, 35 ℃, 5 % NaCl 의 염수분무 시험기에 장착하고 24시간 후, 시험편 표면의 녹발생 유무를 육안 관찰한다.

<그림 61>은 시험과정을 <그림 62>는 그에 따른 결과를 나타낸 것이다.



<그림 61> 염수분무 시험기에 장착한 모습

구분	24시간 염수분무 후	구분	24시간 염수분무 후
blank		1	
2		3	
4		5	
6		7	
8		9	

<그림 62> 염수분무 시험후 시편 상태 (24시간)

다. 수용성 부식억제제 및 방식기법 개발

(1) 기술동향

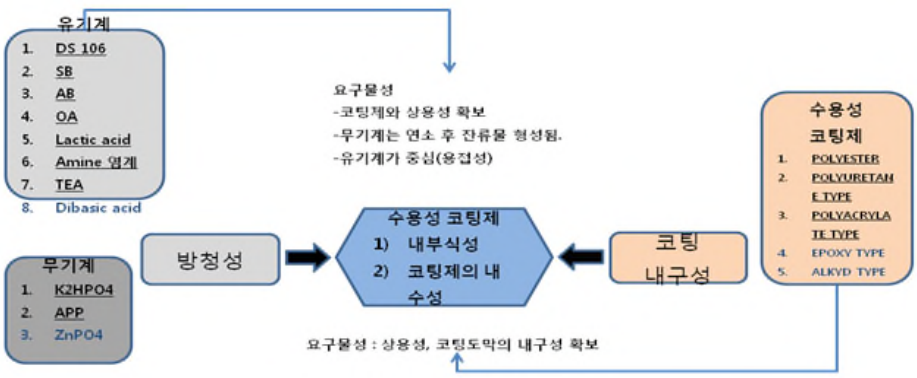
코팅은 일반적으로 부식방지 안료인 아연, 알루미늄, 산화아연, 개질 산화아연(무기계 방식제, 페인트, 도료) 등을 이용하며, 금속아연의 경우 높은 비중과 고착성에 의해서 코팅제의 수지와 반응하여 많은 wetting agent를 첨가한다. 이는 내부식성의 영향을 미치며, 기화성 방청제(Volatile Corrosion Inhibitor, 이하 VCI 임.)가 함유된 코팅은 산업에서 한계성이 있으며, 이는 다음과 같은 이유를 가지고 있다.

VCI는 쉽게 제거됨으로 일시적인 코팅제의 특성을 보인다. (내구 방청성 이 결여되며, 일반적으로 VCI는 수용성의 특성을 갖는다. 일부 이러한 방청성 코팅제는 VCI에 의해서 도막이 약하거나, 점성 및 오일 특성을 갖으며, 이는 방청도막의 내구성 문제를 야기시킨다.

VCI는 일반적으로 매우 낮은 농도로 이용되며, 방식은 코팅에서 중요한 인자이나 이외 색상, 도막 및 광택도 중요한 인자이다. 또한 친환경적인 수용성 코팅제가 기술적 요구가 많으며, 무기계 방식제는 난연 및 불연성을 갖는 특성이 있다. 코팅제의 경우 쉽게 건조되어 도막을 형성해야 하며, 또한 수분과 강우 등에 대한 코팅의 내구성이 확보되어야 한다.

(2) 개발방향 및 목표

수용성 부식억제 코팅제는 옥외환경에 대한 내구성(내수성, 내염수침지성, 및 염수분무성 및 온습도 사이클링 등)을 확보해야 하며, 이의 코팅 도막의 물리적 내구성을 확보해야 한다. 또한 수용성 부식억제 코팅제는 방청제와 코팅제 및 첨가제에 대한 상용성(상분리 및 응집이 없어야 함.)이 양호해야 하며, 코팅 도막 물성에 영향을 주지 않아야 한다. <그림 63>은 수용성 부식억제제의 개발방안을 도식화 시킨 것이다.



<그림 63> 수용성 부식억제제의 개발방안 도식도

(가) 도막형성

도막형성의 주요소인 안료성분으로는 체질안료와 방청안료의 사용이 중요하며, 체질안료는 알루미늄실리케이트, 마그네슘 실리케이트, 탄산칼슘, 황산바륨이 단독 또는 2종 이상 사용한다.

도막형성의 주요소로서 도막의 내구성 확보는 물론, 금속소재의 밀착성, 도막형성의 안정성, 흐름방지성, 방청성 등에 기여한다. 또한 방청안료는 도막의 내구성과 지속적인 방청성을 부여해 주는 것으로 zinc phosphate, 알루미늄 인산염(AlH2P3O10), Phosphosilicate

(SW111,HALOX), 칼슘변성실리카 등이 있다. 이의 사용량이 적절하지 못하면 방청효과가 떨어지거나 도료의 안정성 저하로 안료침강 및 저장 안정성 불량의 문제가 발생한다.

(나) 안료분산제

안료의 습윤성과 재응집 및 침강방지, 분산효과의 증대를 위해서 안료 분산제(Wetting dispersing agent)를 사용하며, 이러한 분산제로는 Disper BYK 181, 182, 184, 190 등이 있으며, 적절량이 투입되지 않으면 안료 분산 및 안료 안정성 유지효과가 불량해지고, 안료 재응집 및 침강현상이 발생된다. 또한 내온수성과 내식성이 저하되는 문제점이 있다.

(다) 소포제(BYK 020)

소포제는 변성폴리실록산 혼합물로 도료 제조 시 기포발생 방지 및 도장작업 시 소포 효과를 위해 사용하며, 소량 사용 시 소포효과가 감소하며 과량 사용 시 도막결함(Cratering) 발생의 우려가 크고, 건조 도막의 재도장 층간 밀착성이 저하되는 특성이 있다.

(라) pH 조절

pH 조절제로는 암모니아, TEA, DMAE(dimethylaminoethanol) 등이 사용가능하며, 도료의 안정성 향상과 점도조절 및 도장 시 초기 발청 방지의 기능이며, 적정 pH 7.5~9.5정도 임.

(마) 발청 방지제(flash rust inhibitor)

발청 방지제는 질산나트륨, 벤조산암모늄 등이 사용되며, 이때 반드시 아연, 지르코늄 성분이 함유된 유기착화합물의 부식방지제를 혼합 사용한다. 이는 발청방지 효과를 증대시키며, 염수분무시험 시 부식 확대의 차단과 도막표면에 발생하는 blister 발생을 억제하는 효과가 있다.

(바) 레벨링제(leveling agent)

소재의 습윤성과 도막의 퍼짐성 및 크레터링 방지를 위해서 사용하며, 폴리에테르

변성 디메틸폴리실록산 등이 사용된다.

(사) 도막형성 보조용매(coalescing agent)

도막형성 보조기능과 동결방지 효과를 위한 도막형성 보조용제이며, 이러한 화합물로는 부틸셀로솔브, 부틸카비톨, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등이 사용되며, 이 성분이 과량이면, 도막건조성 및 도막경도가 저하되고, 소량이면 건조도막형성이 불량해지며, 도료안정성이 떨어진다.

(아) 수용성 증점제(thickner)

수분산성 아크릴에스털-아크릴산 공중합체 등이 사용되며, 투입 시 pH가 7~10 사이로 조절이 필요하며, 도료의 점도와 유동성 조절이 가장 큰 용도이다. 또한 도료의 점도를 조절하여 도장 시 도막의 흐름방지, 살오름성 보조, 도로 속의 안료 침강방지 및 안료의 안정된 분산 상태를 유지시켜 주는 역할을 수행한다.

(자) 체질안료(體質顔料)

투명성 백색안료는 공기 중에서는 백색이지만 굴절률이 적으므로 전색제와 섞으면 투명하게 되는 은폐력이 적은 안료이다. 다른 안료의 증량제(增量濟)로 많이 쓰이고 하도도료에 사용된다.

① 황산바륨 황산바륨(BaSO4)을 주성분으로 하며 중정석(重晶石)을 분쇄하여 제조한다. 철분이 많은 것은 색상이 나쁘고 비중(3.9～4.5)이 크며 산, 알칼리에 침식되지 않는 안정한 안료이다.

② 침강성 황산바륨(Blanc Fixe, Precipitation barium sulphate) 중정석(重晶石:Baryte)에 황산을 가하여 생기는 침전물로서 성분과 성질은 Baryte와 같으나 입자가 아주 미세하기 때문에 Baryte에 비해 흡류량이 크고 도료 중에서 침전이 적다.

③ 백아(白亞, 탄산칼슘, Whiting, Chalk) 성분은 CaCO3로 석회석을 분쇄하여 만든다. 착색력은 유성도료에서는 없지만 수성도료에서는 좋다. 불활성이지만 무기산에는 쉽게 녹으며, 가격이 싸서 체질안료로서 많이 사용되는 안료이다.

④ 침강성 탄산칼슘(Precipitation Calcium Carbonate) 생석회에 물을 가하고 탄산가스를 통하여 침전된 탄산칼슘의 분말이다. 입자는 미세하며 흡유량은 백아보다 크고 도료 중에서 침전이 적다.

⑤ Clay(점토, 백토, China Clay, Kaolin) 성분은 규산 알미늄으로 Al2O3・2SiO2・2H2O의 화학식을 갖으며, 산, 알칼리에 녹지 않고 lake 안료의 체질안료, 수성도료 등에 사용된다.

⑥ 골석분(滑石粉:Talc) 골석을 분쇄한 것으로 성분은 3MgO・4SiO2・H20이며 도료의 침강방지제, 소광제, 내화도료, 수성도료 등에 사용된다.

⑦ 규석분(硅石粉) 규석(SiO2)을 분쇄한 것으로 입자가 거칠고 경도가 높다. 체질안

료 중 가장 광의 굴절율이 낮아 완전한 투명으로 목제의 눈매꿈제, 도료연마제에 사용된다.

⑧ 규조토(硅藻土:Diatomaceous Earth) 규조토(SiO2・nH2O)를 분쇄한 것으로 안료의 침강방지제 등에 사용된다.

⑨ 실리카 백(Silica White, Percipitated Silica) 규산소다 수용액에 산을 가하여 침전시킨 것으로 입자의 크기가 0.01㎛ 부근으로 미세하여 White Carbon이라고도 불려진다. 안료의 침강방지제, 소광제 등으로 사용된다.

⑩ 벤토나이트(Bentonite) 규산알미늄을 주성분으로 하며 계면활성제로 처리하여 용제중에서 팽윤(澎潤)되도록한 유기벤토나이트는 도료 잉크 등의 증점제로 많이 사용된다.

(차) 백색안료

백색안료는 안료 중에서 가장 많이 사용된다. 백색으로 착색하기 위해 사용할 뿐만 아니라 특정색상을 맞추기 위해 다른 유색안료와 섞어서 사용하며 투명성 안료에 은폐력을 부여하기 위해서도 사용한다. 백색안료로 많이 사용하는 것은 산화티탄(TiO2:Rutil&Anatase)이며, 그 외 아연화(亞鉛華:ZnO), 리토폰(ZnS+BaSO4),연백(鉛白:Lead White, 2PbCO3・Pb(OH2)2)이 사용된다. 주로 사용된다.

① 산화티탄(Titanium Dioxide) 가장 많이 사용하는 백색안료로서 성분은 이산화티탄이다. 이산화티탄은 화학적 성질이 안정하고 무독하며 산, 알칼리에 대한 화학적 저항성이 강하고 착색력, 은폐력이 가장 크다.이산화티탄은 결정구조에 따라 루틸형(Rutil Type)과 아나타제형(Anatase Type)이 있다. 루틸형은 표면을 Al2O3,Sb2O3,ZnO등으로 표면처리를 하여 분산성이 좋고 광택, 내후성이 아주 양호하나 순도가 94% 정도로 떨어진다. 아나타제형은 백아화(白亞化:Chalking)가 아주 심하지만 백색도는 우수하다.

② 아연화(亞鉛華:Zinc Oxide, ZnO) 성분은 ZnO이며 활성이 있어 유성페인트에 사용하면 내구력이 좋아지며 락카, 수성도료에도 사용된다. 활성이 있기 때문에 산가가 높은 비히클에 사용하면 반응하여 도료의 점도가 높게 되고 최종에는 굳어지므로 에나멜에는 사용하기 어렵다.

③ 리토폰(Lithopon) 성분은 ZnS와 BaSO4의 혼합물로서 은폐력과 착색력은 연백, 아연화(亞鉛華)보다 크다. 물에 녹지 않지만 산에는 침식되어 황화수소(黃化水素:硫化水素)를 발생하며 태양광선에 변색하기 쉽다.

④ 황화아연(黃化亞鉛:硫化亞鉛) 성분은 ZnO로서 은폐력, 착색력은 산화티탄 다음으로 크지만 내광성이 좋지 않아 그다지 사용하지 않는다.

⑤ 연백(鉛白:Lead White) 염기성 탄산염 $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)2$로서 역사가 가장 오랜

백색안료로 활성이 커서 강한 도막을 만드나 유독성이고 비중이 크며 가격이 비싸 오늘날은 그다지 사용하지 않는다.

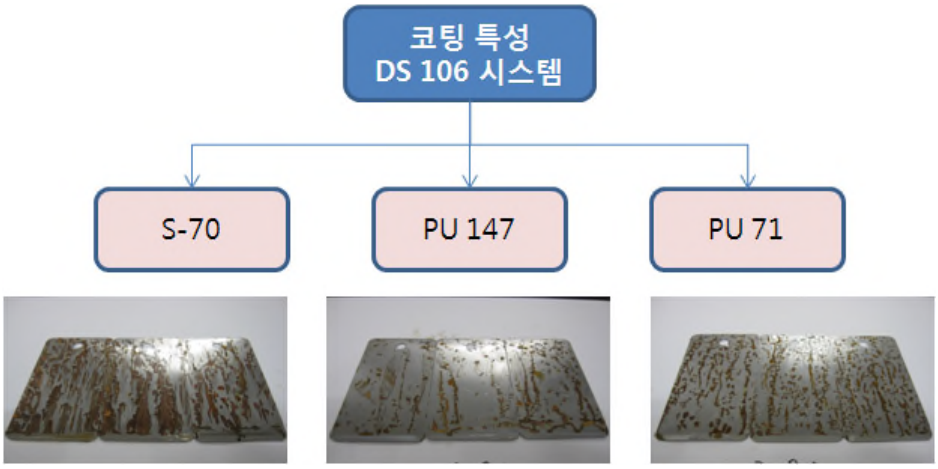
⑥ 산화안티몬(Antimony White)성분은 Sb_2O_3로 비중은 약 5.6이며 굴절률은 2.0~2.29이고 황화수소(黃化水素)에 침식된다. 내열도료용으로 많이 쓰이고 불소수지 등에도 사용된다.

⑦ 수용성 부식억제제는 방청제와 코팅제 및 첨가제에 대한 상용성을 검증하기 위해서 일차적으로 예비 시험을 행하였으며, 코팅제와 방청제의 상용성 시험은 코팅제 50 wt%, 증류수 45 wt%와 방청제 5 wt%를 일정한 교반상태에서 혼합한 후 코팅제의 외관 및 방청성을 확인하였다. 코팅제로 폴리우레탄(PU 147, Polyurethane)을 이용한 결과이며, 상기 수용성 부식억제 코팅제의 평가 기준은 코팅제의 균일성, 도막특성과 방청성능(염수분무시험, 5% 염수, 35℃)이며, 이는 결여, 중간 및 양호로 구분하여 평가하였다. 이의 상용성 경향성은 <표 50>과 같다.

<표 50> 수용성 방청제에 따른 방청성 및 코팅제의 외관 특성경향

	방청제	방청성	코팅 균일성 및 도막 특성
유기계	DS 106	결여	양호
	SB	양호	겔화(gellation) 발생
	AB	중간	겔화(gellation) 발생
	SN	결여	양호
	OA	중간	도막이 약하거나 겔화(gellation) 발생
	LA	결여	양호
	DICHAN	결여	상분리 및 겔화(gellation) 발생
무기계	K2HPO4	결여	양호
	APP	결여	도막이 약하거나 겔화(gellation) 발생
	ZnPO4	양호	양호
	실리케이트 계열	양호	양호
	칼슘포스페이트 계열	양호	양호

수용성 부식억제제는 코팅 소재에 따른 내구성을 확인하기 위해서 일차적으로 예비 시험을 행하였으며, 코팅 소재에 따른 내구성 시험은 코팅제 50 wt%, 증류수 45 wt%와 방청제(DS 106) 5 wt%를 일정한 교반상태에서 혼합한 후 코팅제의 방청 내구성을 확인하였다. 코팅제로 폴리우레탄(PU 147, PU71), 폴리에스터계 수지인 S-30과 수용성 에폭시 수지인 KWER 728-40을 이용한 결과이며, 상기 수용성 부식억제 코팅제의 평가기준은 코팅액의 균일성, 도막특성과 방청성능(염수분무시험, 5% 염수, 35℃)에 대해서 24시간 경과 후 발청여부로 평가하였다. 코팅 소재에 따른 방청 내구성은 <그림 64>~<그림 65>와 같다.



<그림 64> 폴리우레탄과 폴리에스터 코팅소재에 따른 방청내구성 (염수분무 24시간)



<그림 65> 에폭시 코팅소재에 따른 방청내구성 (염수분무 24시간)

(3) 수용성 부식억제 코팅제 개발내용

(가) 유기계 방청제와 수용성 코팅제

유기계 방청제로는 dicyclohexylammonium nitrite(DICHAN), sodium benzoate, sodium nitrite, ammonium benzoate 등을 사용하였으며, 코팅제로는 수용성 폴리우레탄(PU 147)과 수용성 에폭시 수지인 KWER 728-40을 사용하였다. 이의 조성에 따른 방청 성능을 확인하기 위해서 5% 염수와 35℃의 염수분무시험을 행하였으며, 이의 조성에 따른 성능을 선별적으로 구분하기 위해서 상기의 방청시험을 행하였다.

① 유기계 방청제와 수용성 코팅제에 시스템의 조성

유기계 방청제와 수용성 코팅제에 따른 조성은 <표 51>~<표 56>과 같다.

<표 51> 유기계 방청제와 수용성 코팅제에 따른 조성 1

시료명	증류수	DS 106	TEA	코팅제		에탄올	SB	AB	NaNO2	비고
시료 1	80			10	S-70	10			5	
시료 2	55	5	5	25	PU147	10	-	-	-	
시료 3	55	5	5	25	PU71	10				
시료 4	75	-	-	25	PU147	10	1	1	1	
시료 5	90			10	PU147		3	1	1	
시료 6	물에 인산 10%, 아질산염 2%을 넣은 후, KOH로 중화(갈색 가스 발생). 상기 용액과 PU71를 1:1로 혼합함.									
시료 7	상기 시료 6에 SB와 아질산염 1%를 추가 용해시킴. PH는 KOH를 이용하여 11로 보정									

시료 8	200	K_2HPO_4	KOH	코팅제		SB	NaNO2	계면 활성제	비고
시료 9	200	10(5%)	중화	21(10%)	PU147	3.47 (1.5%)	3.47 (1.5%)		Ph 9, 현탁상태, 상분리발생, 고온에서 코팅제 추가
시료 10	200	4(2%)		40(10%)	PU147	2 (1%)	4 (2%)	2 (1%)	
시료 11	200	4(2%)		60(30%)	PU147	2 (1%)	4 (2%)	1 (0.5%)	증점, 얼룩발생, 탁도 발생
시료 12	200	2(1%)		60(30%)	PU147	1 (0.5%)	2 (1%)	0.7 (0.35%)	탁도감소, 코팅표면양호

시료 13	200	6 (3%)	사용	20(10%)	PU147	6(3%)	6(3%)	3(1.5%)	PH 10, 현탁상태, 입자형성 반투명 막 형성
시료 14	200	6 (3%)	사용	20(10%)	PU147	-	6 (3%)	3 (1.5%)	PH 10, 현탁상태, 입자형성, 반투명 막 형성, ASCO 1416
시료 15	200	6 (3%)	사용	20 (10%)	PU147	-	6 (3%)	5 (2.5%)	ASCO EQ, 용해되지 않음, DS106
시료 16	200	-	-	20 (10%)	PU147	2 (1%)	6 (3%)	5 (2.5%)	ASCO EQ, 실패
시료 17	200	-	-	40	PU147	-	6	3	용액상태 균일

	(AXATE C101)			(20%)			(3%)	(1.5%)	
시료 18	200	10 (5%)	중화	30%	PU147		2 (1%)	1 (0.5%)	균일상, 염기를 첨가 후 옅은 미색을 보임. 냄새가 나쁨(OCTANOIC ACID)코팅 : 얇은 피막형성
시료 19				100%	PU147				100 % 코팅제 사용(CONTROL)
시료 20	#18-20 0g	20 (10%)		-		-	-	-	추가사용
시료 21	200	50 (25%)	-	40(20%)	PU147	-	6 (3%)	미사용	STAIN이 생김, 변색은 아님.

시료 22	#21-200	50	-	40	PU147	-	-	미사용	APP에 계면활성제 포함. 균일상, 전반적으로 도막형성이 우수하나 일부 젖음성이 안 좋은 것이 확인됨.
시료 23	150	100		100	PU147	3	8		균일상, 혼합상태 양호
시료 24	#22-200	50							용해도 문제있음. 실패

<표 52> 유기계 방청제와 수용성 코팅제에 따른 조성 2

시료명	H20	유기산(OA)	APP (2.5% 용액)	KOH	코팅제		SB	NaNO2	계면 활성제	비고
시료 25	200	4(2%)	75 (37.5%)	사용	40	PU 147	6 (3%)		2(1%)	균일상, 탁도가 있음. Ph 10, 염기성에서 암모니아 냄새가 남. 입자형성, 바닥에 침전물 형성, 도막형성이 약함. 방청성 실패
시료 26	200	4 (2%)	100 (50%)	-	40	PU 147	2 (1%)		-	균일상, 탁도, 기포(소포제) 필요, 입자 있음. 방청성 실패

<표 53> 유기계 방청제와 수용성 코팅제에 따른 조성 3

시료명	H20	유기산 Lactic acid	APP (2.5% 용액)	KOH	코팅제		SB	NaNO2	계면 활성제	비고
시료 27	200	10 (5%)	50	사용	40	PU 147	4.3 (3%)	-	2 (1%)	균일상, 반투명, 도막이 약함. 코팅의 변색이 다소 형성, 유기산을 넣은 경우 이러한 형상이 나타남. 방청성이 약함.

<표 54> 유기계 방청제와 수용성 코팅제에 따른 조성 4

시료명	H20	K2HP04	AB	코팅제		IPA	계면 활성제	비고
시료 28	210	6	6	90	PU147			우유빛 균일상, 저장성 문제 (고화).
시료 29	180			90	EW-312S	30		CONTROL
시료 30	180	6	9	90	EW-312S	30		GELLATION 발생

<표 55> 유기계 방청제와 수용성 코팅제에 따른 조성 5

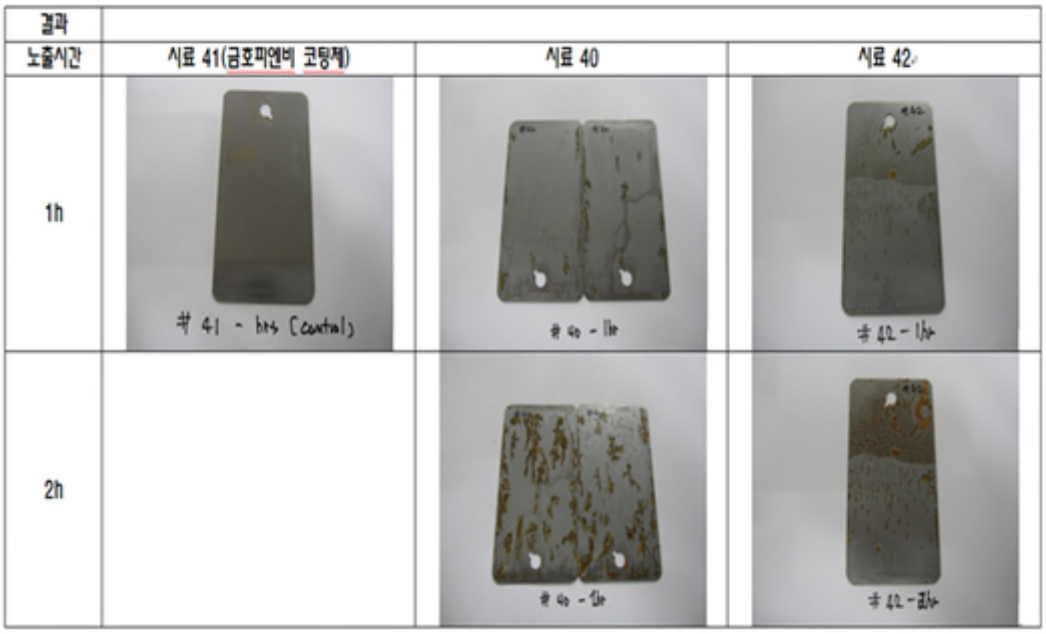
시료명	H20	DICHAN	SB	SN	urea	AB	코팅제		TEA	비고	방청성
시료 36	140	0.67	5				60	금호 피엔비		GELLATION 발생(금호피엔비 코팅제의 젖음성은 좋지 않음.)	
시료 37	140		5	5			60	금호 피엔비		GELLATION 발생	
시료 38	140			10	10		60	금호 피엔비		코팅제가 분산되지 않음.	
시료 39	140			10	10		60	PU 147		코팅제 투입 후, 입자가 형성됨. 이를 다시 1:1로 물로 희석한 후 coating제를 재투입 함.(입자가 침전 됨, 불균일상)	방청성 미흡 SN-UREA 방청성 결여

<표 56> 유기계 방청제와 수용성 코팅제에 따른 조성 6

시료명	H20	DS 106	TEA	SN	Urea	K2HP04	코팅제		에탄올	비고
시료 40	200	10 (5%)	10 (5%)			10 (5%)	40 (20%)	금호 피엔비		젖음성은 양호하며, 박막 코팅타입
시료 41	140						60	금호 피엔비		코팅제만 사용, 젖음성에 인하여 부분적으로 코팅이 불량함.
시료 43	200	VCI 4					200	금호 피엔비		VCI MIXTURE EXCOR POWDER-TYPE MM(A11), 젖음성 결여, 균일혼합

② 유기계 방청제와 수용성 코팅제에 시스템에 따른 방청성

유기계 방청제와 수용성 코팅제에 따른 방청내구성(염수분무시험)은 아래 <그림 66>과 같다. 상기의 평가결과 유기계 방청제에 따른 방청내구성은 4시간 이내로 매우 취약하며, 일반적으로 수용성이 강한 유기계 방청제의 경우는 수용성 코팅제와의 상용성은 좋으나 방청 내구성은 취약한 문제를 갖는다. 반면 수용성이 비교한 덜한 유기계 방청제의 경우 방청내구성은 비교적 양호하나 상용성에 대한 문제점을 갖는다.



<그림 66> 유기계 방청제와 수용성 코팅제에 따른 방청성

(나) 고분자계 방청제에 따른 수용성 부식억제 코팅제

염수 등에 대해서 용해도가 작은 고분자계 등의 방청제를 이용한 수용성 코팅제를 평가하기 위해서 HALOX 570과 DS 106-morpholine 등의 방청제를 이용하였으며, 수용성 코팅제로는 폴리우레탄(PU 147)과 에폭시 수지인 KWER 728-40을 사용하였다. 이의 조성에 따른 방청성능을 확인하기 위해서 5% 염수와 35℃의 염수분무시험을 행하였으며, 이의 조성에 따른 성능을 선별적으로 구분하기 위해서 상기의 방청시험을 행하였다. HALOX 570과 DS 106-morpholine은 다음과 같은 조성의 수용액을 제조하여 사용하였으며, 이는 다음의 <표 57>~<표 58>과 같다.

<표 57> HALOX 570 30% 수용액의 조성

시약	함량(wt %)
증류수	62.8
28% ammonium hydroxide	7.2
Halox 570	30
pH를 8-9로 보정하여 교반시킴.	

<표 58> DS 106-morpholine 30% 수용액의 조성

시약	함량(wt%)
증류수	62.8
28% ammonium hydroxide	7.2
MORPHOLINE	5
DS106	27
pH를 8-9로 보정하여 교반시킴.	

① 고분자계 방청제에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 조성

고분자계 등의 방청제에 이용한 수용성 부식억제제의 조성은 다음의 <표 59> ~ <표 61>과 같다.

<표 59> 고분자계 등의 방청제에 이용한 수용성 부식억제제의 조성 1

시료명	HALOX 570-30%	DS106-Mo-30%	SB	코팅제		증점제	비고
시료 47	10			90	30% PU147		Halox 570 3wt % ph 8, 젖음성 양호
시료 48	10			45 45	30% PU147 30% 에폭시		Halox 570 3wt %, 에폭시에 비해서 젖음성은 개선됨.
시료 49	34			166	30% PU147		Halox 570 5wt %, ph 8, 젖음성 양호, 도막성 양호
시료 50	20			180	50% PU147		Halox 570 3wt % ph 8, 젖음성 양호
시료 51		40		160	30% PU147		도막이 약하며, 내수성이 결여
시료 52	20		4 (2%)	180	30% PU147		Halox 570 3wt % ph 8, 젖음성 양호, 도막 내수성 결여
시료 49-2							Tapping 시험편
시료 53	20			180	30% PU147	0.3wt %	

<표 60> 고분자계 등의 방청제에 이용한 수용성 부식억제제의 조성 2

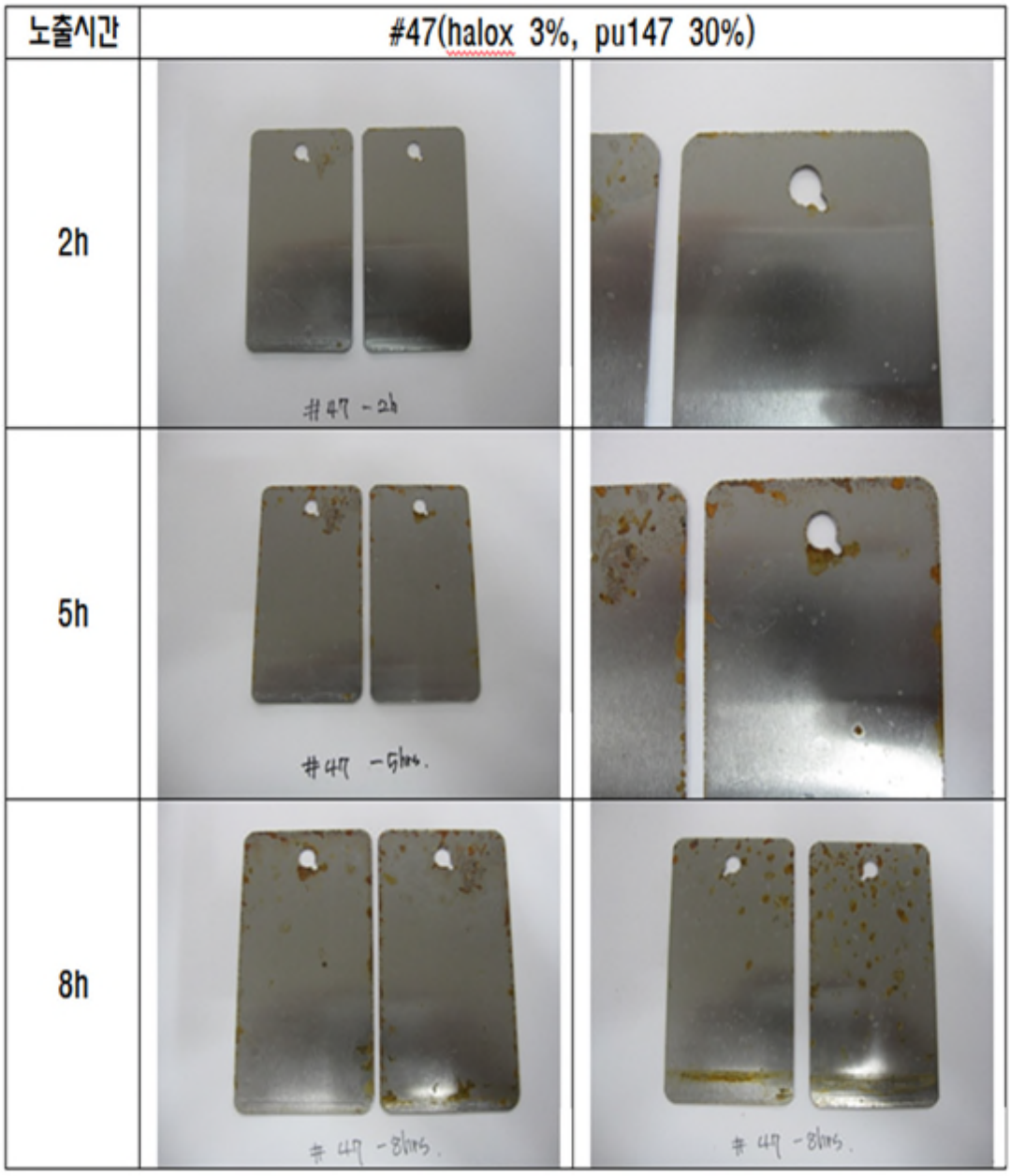
시료명	HALOX 570-30%	증류수	에탄올	코팅제		증점제	비고
시료 54	66	74		60	100% PU147		Halox 570 10wt %, pu147 30%
시료 55				200	30% PU147		CONTROL
시료 56	34		30	156	30% 금호 피엔비		Halox 570 5wt %, 에폭시 23.4%, 에탄올 15% 상분리 발생
시료 57	50			166	30% 금호 피엔비		Halox 570 7.5wt %, 에폭시 25% 상분리 현상 없음, 건조 표면이 거침. 젖음성과 현탁상태과 관찰됨. 시간이 경과함에 따라 상분리 및 점도가 증가함.
시료 58	20	70		110	30% 금호 피엔비		Halox 570 3.wt %, 에폭시 16.5%, 젖음성이 안 좋으며, 표면의 얼룩형성
시료 59	68			332	30% PU147		

<표 61> 고분자계 등의 방청제에 이용한 수용성 부식억제제의 조성 3

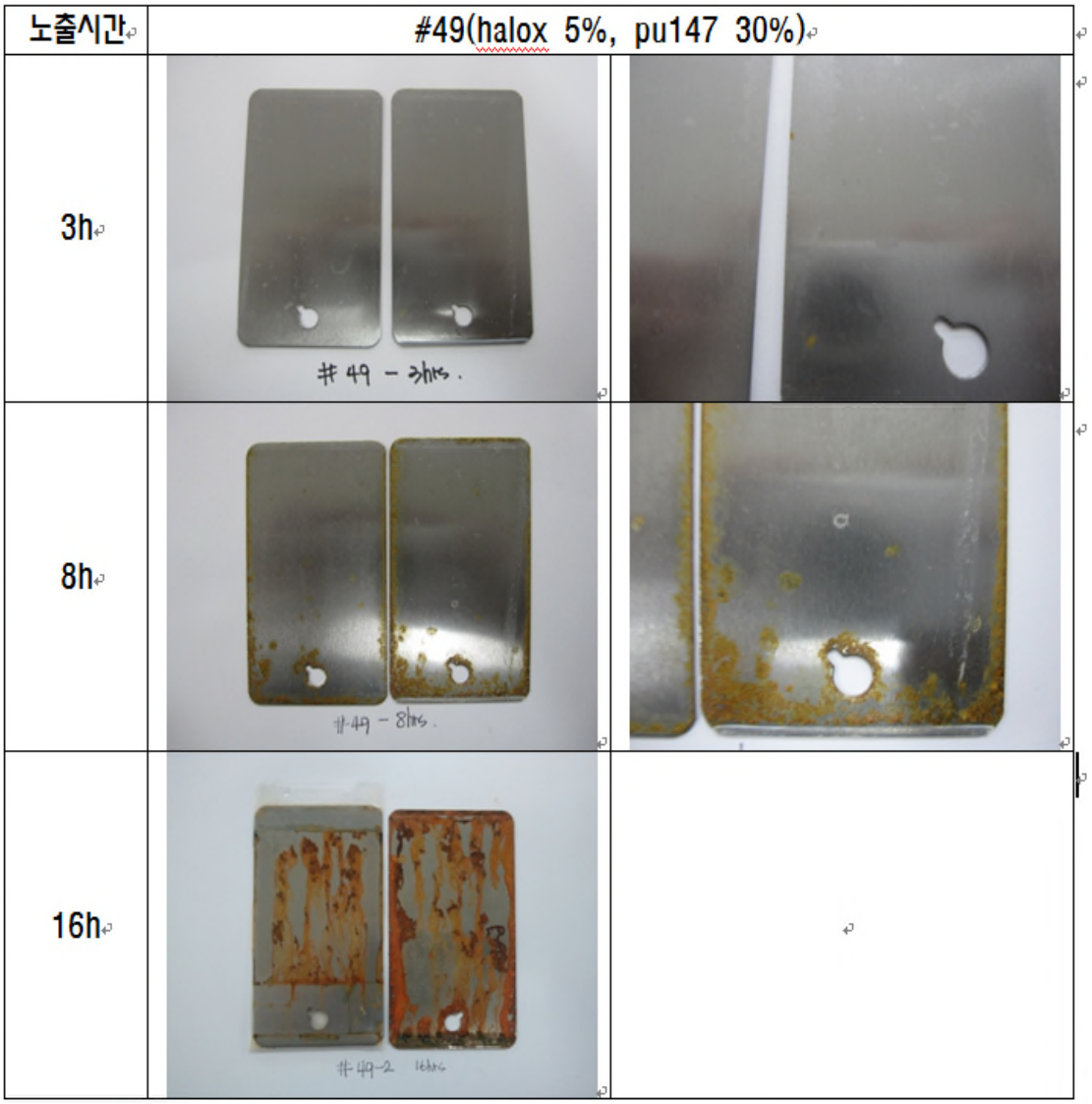
시료명	HALOX 570-30%	morpholine	에탄올	코팅제		DICHA*BA	비고
시료 60	44.51	2	50	166	PU147-50%	2	Halox 570 5wt %, PU147 31%, 에탄올 19%, DICHABA 용해되지 않은 것이 있음 1%->0.5% 적당, gellation발생실패
시료 61	34	2		166	30% PU147		Halox 570 5wt %, PU147 25%ph 8, 도막성 양호, 모서리부의 젖음성 부족(점도, 극성)

② 고분자계 방청제에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성

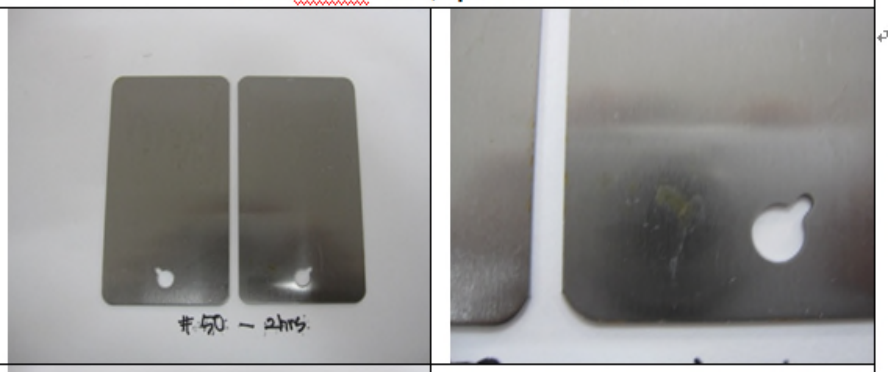
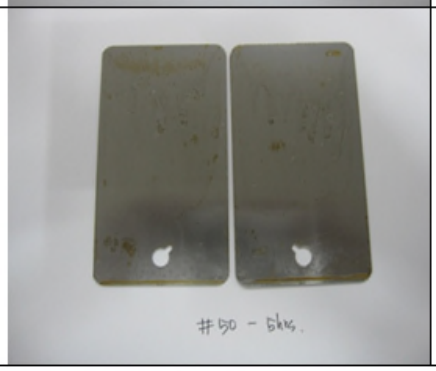
고분자계 등의 방청제에 이용한 수용성 부식억제제의 방청 내구성은 아래의 <그림 67> ~ <그림 70>과 같다.



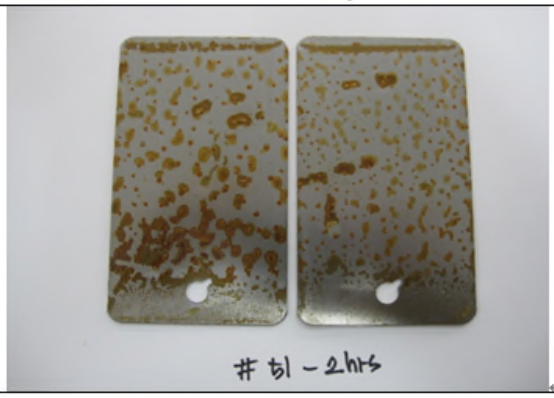
<그림 67> 고분자계 등의 방청제를 이용한 수용성 부식억제제의 방청 내구성 1



<그림 68> 고분자계 등의 방청제를 이용한 수용성 부식억제제의 방청 내구성 2

노출시간	#50(halox 3%, pu147 50%)
2h	
5h 5:10	

<그림 69> 고분자계 등의 방청제를 이용한 수용성 부식억제제의 방청 내구성 3

노출시간	#51(DS106 SYS 3%, pu147 30%)
2h	

<그림 70> 고분자계 등의 방청제를 이용한 수용성 부식억제제의 방청 내구성 4

(다) 유기계 방청제와 고분자계 방청제의 혼용에 따른 수용성 부식억제 코팅제

① 유기계 방청제와 고분자계 방청제의 혼용에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 조성

유기산계 방청제인 Corfree M1, sodium benzoate와 고분자계의 방청제인 HALOX

800M, HALOX 570을 혼용하여 수용성 부식억제제를 제조하였으며, 암모니아와 TEA는 상기의 Corfree M1의 용해를 위해서 첨가하였다. 유기계 방청제와 고분자계 방청제의 혼용에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 조성은 다음의 <표 62>~<표 68>과 같다.

<표 62> 유기계 방청제와 고분자계 방청제의 혼용에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 조성 1

시료명	Corfree M1	TEA	28%-암모니아	HALOX 800M	HALOX 570-30%	HALOX SZP391	코팅제		H20	비고
#62	10 (5%)	20 (10%)					51	PU147 100%	119	CorfreeM1 5%, TEA 10%, 건조시간이 매우 느림, 경화가 안됨. 내수성 결여.증점TYPE, BLISTER 발생(염수분무 시)
#63				10 (5%)			190	PU147 30%		Halox 800M 5%, 피막타입
#64	2 (1%)	10			34 (5%)		164	PU147 30%		Corf M1 1%, HALOX 5%, TEA 5% (건조성 감소, TEA)
#65						6	194	PU147 30%		SZP 3%, 물에 분산성이 좋음, 젖음성이 떨어짐. 내수성 양호, 분산제의 선정이 필요
#66	2 (1%)				34 (5%)		60	PU147 100%	104	암모니아수 추가 투입 PH 9, 건조시간 24시간 경과
#67					34 (5%)	3 (1.5%)	163	PU147 30%		
#68	10		3				120	금호 50%	67	Corf M1 1%, 암모니아 sys 9, 피펫 3회, gellation 발생, 실패
#69				10 (5%)	34 (5%)		190	PU147 30%		

<표 63> 유기계 방청제와 고분자계 방청제의 혼용에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 조성 2

시료명	Corfree M1(CM1)	SB	28%-암모니아(ml)	HALOX 800M	HALOX 570-30%	HALOX SZP391	코팅제		H20	비고
#70	6	2	4		34		60	PU147 100%	94	GELLATION 발생, SODIUM BENZOATE의 영향
#71	6(3%)	0	4		34(5%)		60	PU147 100%	96	입자형성, CM1의 함량이 증가함에 따라서 증점 및 입자가 형성됨.
#72					34		166	PU147 100%		HALOX 5% PU 147 83%
#73					68		132	PU147 100%		HALOX 10% PU147 66%

<표 64> 유기계 방청제와 고분자계 방청제의 혼용에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 조성 3

시료명	Corfree M1(CM1)	28%-암모니아(ml)	HALOX 800M	HALOX 570-30%	HALOX SZP391	코팅제		H20	비고
#78	6(3%)			34(5%)		100	PU147 100%	60	PH 8, GELLATION 발생
#79				34(5%)		100	PU147 100%	66	HALOX 570 5%, PU147 50%
#80				34(5%)		130	PU147 100%	36	HALOX 570 5%, PU147 65%

<표 65> 유기계 방청제와 고분자계 방청제의 혼용에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 조성 4

시료명	Corfree M1(CM1)	발수제	28%-암모니아(ml)	HALOX 800M	HALOX 570-30%	HALOX SZP391	코팅제		H20	비고
#81	2(1%)				34	2(1%)	100	Pu147 100%	62	CM1 1%-SZP 1%-570 5%-PU147 50%, 암모니아 1피펫 추가투입, 입자가 형성됨. 저장안정성 불량(굳음)
#82		10 (5%)			34(5%)		100	Pu147 100%	56	570 5%-발수제 5%-PU147 50%, 젖음성이 나빠짐. 발수제 함량 2% 감소, 도막이 얇아짐.
#83		4 (2%)			34(5%)		100	Pu147 100%	62	젖음성이 개선되었으나, 1%로 감소시켜야 함.
#84		2 (1%)			34		100	Pu147 100%	64	
#85		4 (2%)			34(5%)		162	Pu147 100%		570 5%-발수제 2%-PU147 81%, 젖음성 양호
#86		10 (5%)			34(5%)		100	Pu147 100%	1% 증점 64	코팅 젖음성 불량
#87		8 (4%)			34(5%)		158	Pu147 100%		570 5%-발수제 2%-PU147 76%

<표 66> 유기계 방청제와 고분자계 방청제의 혼용에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 조성 5

시료명	Corfree M1(CM1)	발수제	28%-암모니아(ml)	HALOX 800M	HALOX 570-30%	코팅제		H20	비고
#88		8(4%)			47(7%)	145	Pu147 100%		570 7%-발수제 4%-PU147 72.5%
#89	1.5(0.75%)	8(4%)			20(3%)				입자형성-> 암모니아 더 투입(실패)
#90	1.5(0.75%)	8(4%)	2 피펫		20(3%)	170.5	Pu147 100%		PH 9, 570 3%-CM1 0.75%-발수제 4%-PU147 85% 점도가 높으며, 암모니아 냄새가 강함.
#91		8(4%)			34(5%)	158	삼성 아크릴 100%		570 5%-발수제 4%-ACRYL 76% 입자형성 상용성이 않좋음.
#92		8(4%)			34(5%)	100	삼성 아크릴 100%	58	570 5%-발수제 4%-ACRYL 50% 코팅제를 나중에 천천히 넣어줌. #91 보다 양호

<표 67> 유기계 방청제와 고분자계 방청제의 혼용에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 조성 6

시료명	CM1	발수제	28%-암모니아(ml)	HALOX 800M	HALOX 570-30%	HALOX SZP391	코팅제		H20	비고
#91		8 (4%)			34(5%)		158	삼성 아크릴 100%		570 5%-발수제 4%-ACRYL 78%, 입자 형성, 상용성이 안 좋음.
#92		8 (4%)			34(5%)		100	삼성 아크릴 100%	58	570 5%-발수제 4%-ACRYL 50% 코팅제를 나중에 천천히 넣어줌. #91 보다 양호, 발수제로 인하여 젖음성이 불량
#93					34(5%)		140	삼성 아크릴 100%	26	570 5%-ACRYL 70%, 입자 형성
#94					34(5%)		132.8 33.2	Pu147 삼성 아크릴		570 5%-PU147 66.4%-ACRYL 16.6% 코팅의 접착성의 향상을 위해서 혼용함.교반 초기에는 입자가 형성되나 교반이 충분하면 입자가 분산됨. 입자가 조금 있음. 건조속도가 느려짐.
#95		12 (6%)			34(5%)		154	PU147 100%		570 5%-발수제 6%-PU147 77% 발수제의 증가에 따른 젖음성 문제

<표 68> 유기계 방청제와 고분자계 방청제의 혼용에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 조성 7

시료명	Corfree M1(CM1)	발수제	28%-암모니아(ml)	HALOX 750(HYBRID)	HALOX 570-30%	HALOX 550WF	코팅제		H20	비고
#90	1.5 (0.75%)	8 (4%)	2피펫		20(3%)		170.5	Pu147 100%		PH 9, 570 3%-CM1 0.75%-발수제 4%-PU147 85% 점도가 높으며, 암모니아 냄새가 강함.
#96		4			34(5%)		10028	Pu147 100% 삼성 아크릴 100%	30	발수제 2%-570 5%-PU147 52%-아크릴 14%, 입자형성, 젖음성이 안 좋음.
#97	1.5	4	1피펫		34		160.5	PU147		570 5%-CM1 0.75%-발수제 2%-PU147 80%(# 90 개선 조성) gel화 되는 현상이 있음, 재시도
#98				10			190	PU147		거품이 많으며, 침강되는 특성이 있음,
#99						10	190	PU147		상용성이 안 좋음.
#100						10 (5%)	190	금호 에폭시 50%		상용성 양호, 젖음성 개선됨.
#101	1.5 (0.75%)	4 (2%)	2피펫		34(5%)		120	Pu147 100%	40.5	570 5%-CM1 0.75%-발수제 2%-PU147 60% 점도는 높지 않으며, 균일상

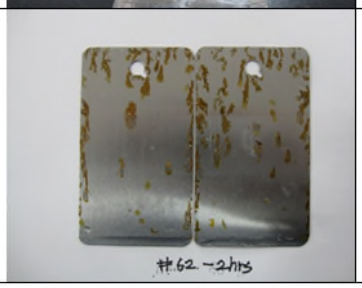
② 유기계 방청제와 고분자계 방청제의 혼용에 따른 수용성 부식억제

○ 코팅제의 방청 내구성

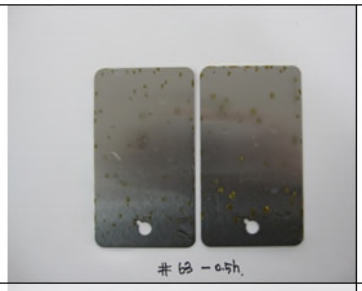
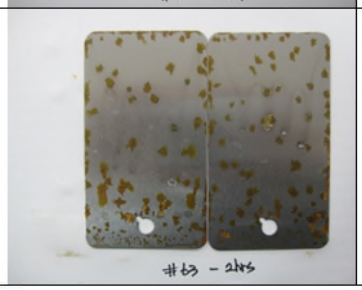
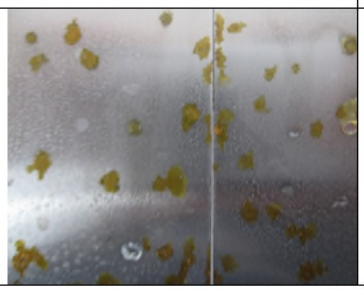
유기산계 방청제인 Corfree M1, sodium benzoate와 고분자계의 방청제인 HALOX 800M, HALOX 570을 혼용하여 수용성 부식억제제를 제조하였으며, 유기계 방청제와 고분자계 방청제의 혼용에 따른 방청 내구성 평가 결과, HALOX 570-Corfree M1-발수제-폴리우레탄 계의 수용성 부식억제제의 방청 내구성은 40시간을 보였나, 이의 저장안정성에서 장기 보관 후 겔화되는 문제점을 갖는다. 전반적으로 상기의 방청제 혼용에 따른 방청성은 24시간 이내로 취약한 특성을 보였다.

또한 발수제-550WF-에폭시 시스템에서는 75시간 이상의 내구성을 보였으나 저장안정성을 문제를 확인할 수 있었다. 상기 시스템의 저장안정성은 반응성이 강한 실란계 화합물인 550WF에 의해서 기인되며, 5% 이상의 550WF는 장기보관 시 겔화의 문제를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

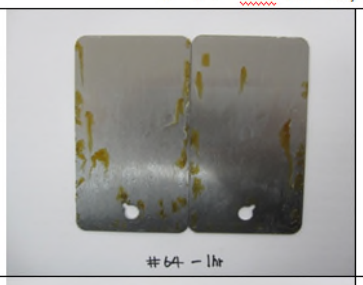
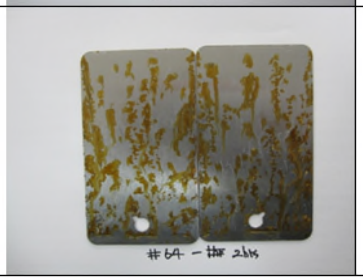
유기계 방청제와 고분자계 방청제의 혼용에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 조성은 아래의 <그림 71>~<그림 89>와 같다.

노출시간	# 62-CORFREE M1 5%, TEA 10%	비고
0.5h		11:50 발청시작
2h		1:20

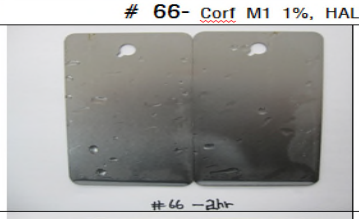
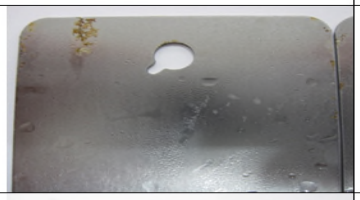
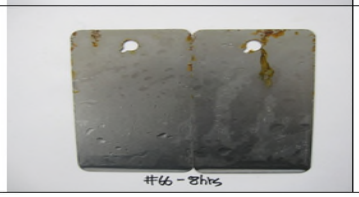
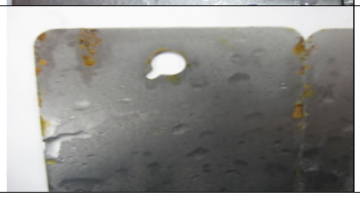
<그림 71> 유기계 방청제와 고분자계 방청제의 혼용에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성 1

노출시간	# 63- HALOX 800M 5%		비고
0.5h			발청진행
2h			1:20

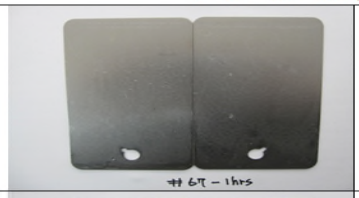
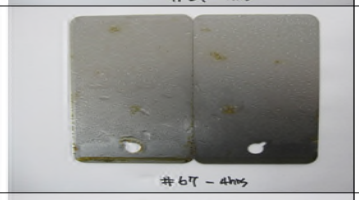
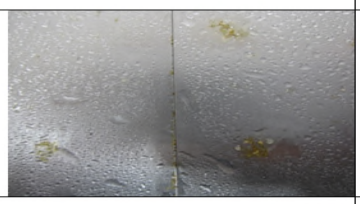
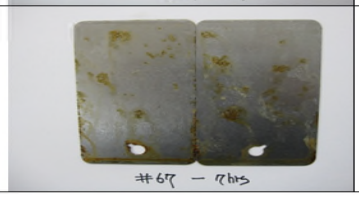
<그림 72> 유기계 방청제와 고분자계 방청제의 혼용에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성 2

노출시간	# 64- Corf M1 1%, HALOX 5%, TEA 5%		비고
1h			Corf M1 1%, HALOX 5%, TEA 5%
2h			방청성 결여 - TEA

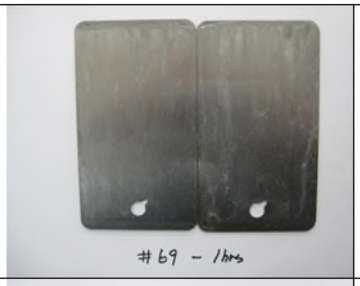
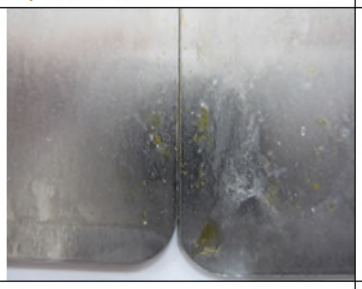
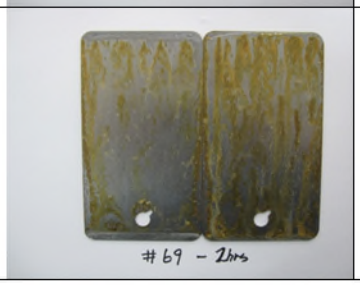
<그림 73> 유기계 방청제와 고분자계 방청제의 혼용에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성 3

노출시간	# 66- Corf M1 1%, HALOX 570 5%, 암모니아 SYS		비고
2h			
4h			
8h			

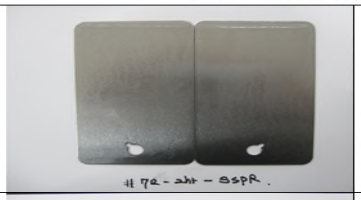
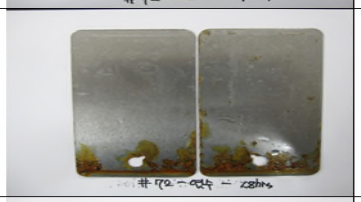
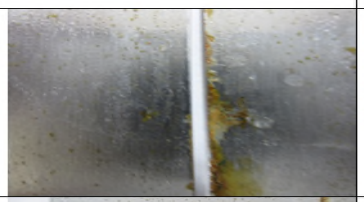
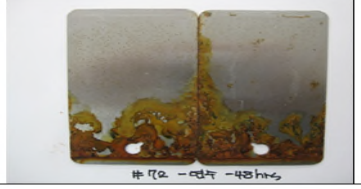
<그림 74> 유기계 방청제와 고분자계 방청제의 혼용에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성 4

노출시간	# 67- SZP 1.5%, HALOX 570 5%,		비고 11:00
1h			SZP 1.5%, HALOX 570 5%,
4h			
7h			

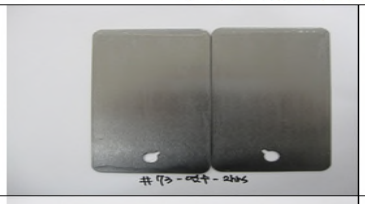
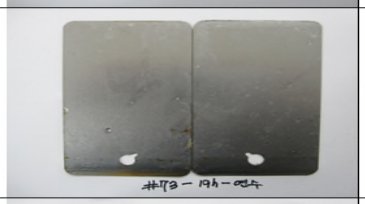
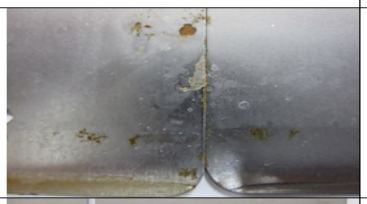
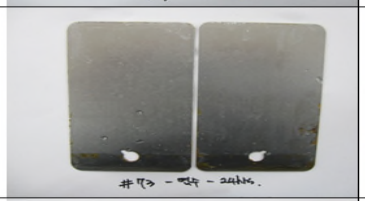
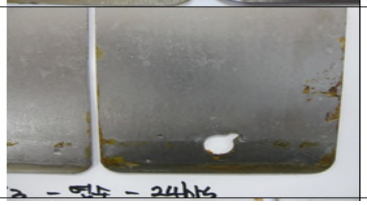
<그림 75> 유기계 방청제와 고분자계 방청제의 혼용에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성 5

노출시간	# 69- HALOX 800M 5%, HALOX 570 5%		비고 11:00
1h			HALOX 800M 5%, HALOX 570 5%
2h			

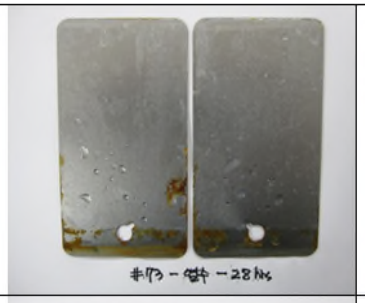
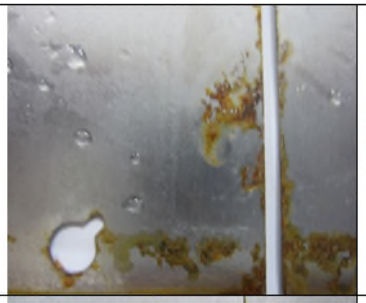
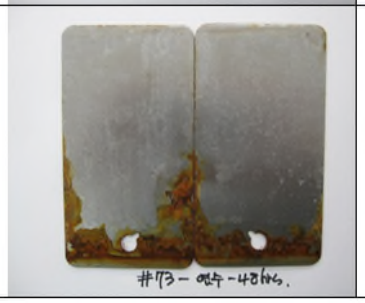
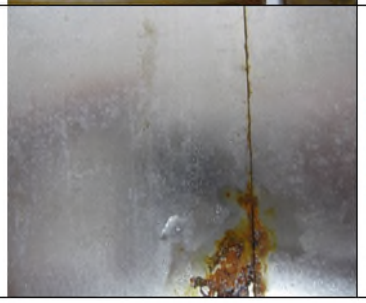
<그림 76> 유기계 방청제와 고분자계 방청제의 혼용에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성 6

노출시간	# 72- HALOX 570 5%, pu147 83%		비고
2h			
28h			코팅 중앙부에도 점녹이 진행됨.
48			1:30 - 중앙부의 점녹 진행

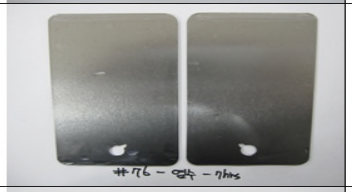
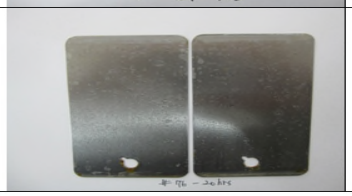
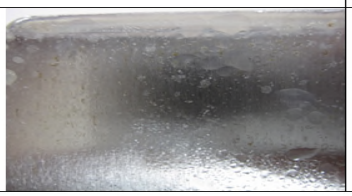
<그림 77> 유기계 방청제와 고분자계 방청제의 혼용에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성 7

노출시간	# 73- HALOX 570 10%, pu147 66%		비고
2h			
19h			- # 72에 비해서 # 73의 염수분무성 양호
24h			

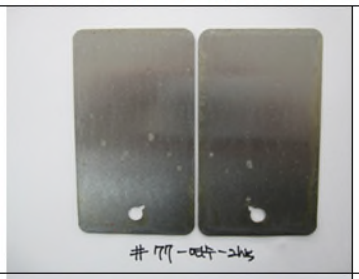
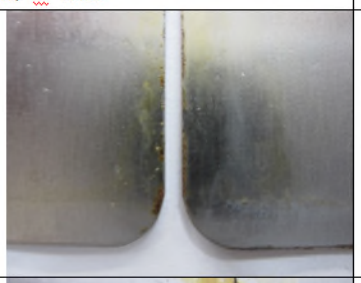
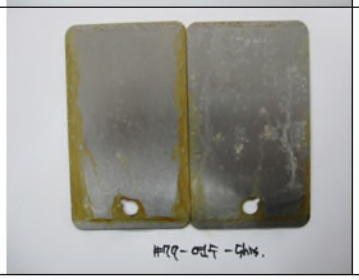
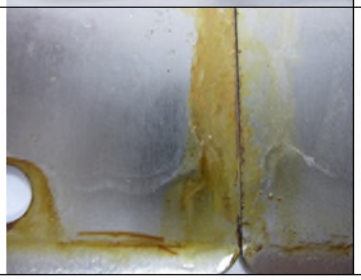
<그림 78> 유기계 방청제와 고분자계 방청제의 혼용에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성 8

28h			모서리부와 거치대 접촉부위를 중심으로 발청진행
48h			- 모서리부와 거치대 접촉면을 중심으로 녹이 진행되었으나 중앙부는 비교적 양호

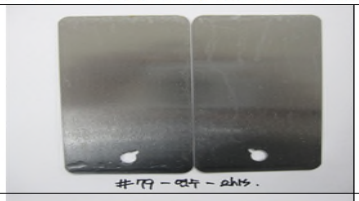
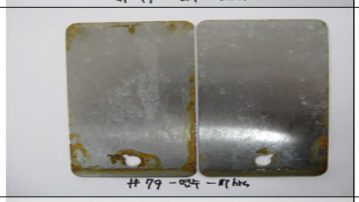
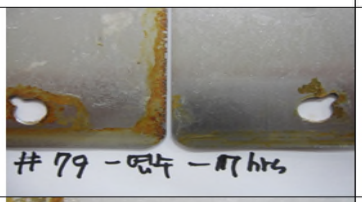
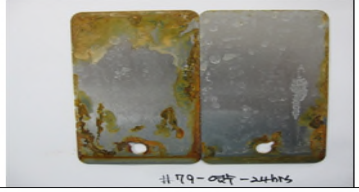
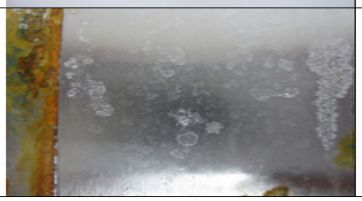
<그림 79> 유기계 방청제와 고분자계 방청제의 혼용에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성 9

노출시간	# 76 - PU147 70.5%, CM1(1%), HALOX570 (5%)		비고
2h			
7h			
20h			미세발청시작 원액이 굳는 현상 발생 -> 실험중단

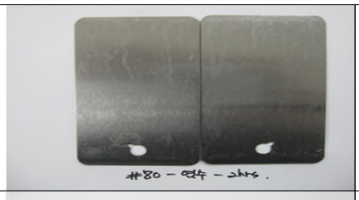
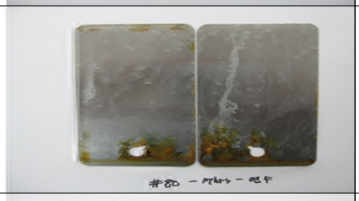
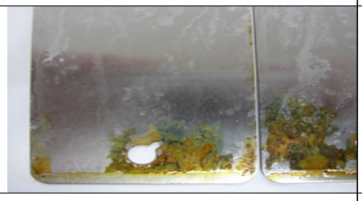
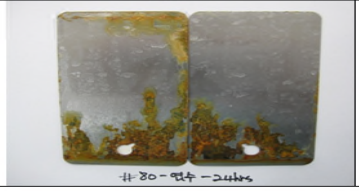
<그림 80> 유기계 방청제와 고분자계 방청제의 혼용에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성 10

노출시간	# 77 – PA 700 (50%), HALOX570 (5%) st 10:30		비고
2h			
5h			모서부를 중심으로 발청발생-> 코팅제의 젖음성 문제

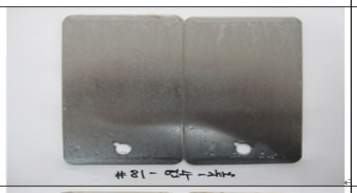
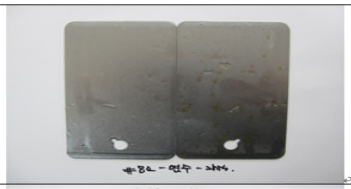
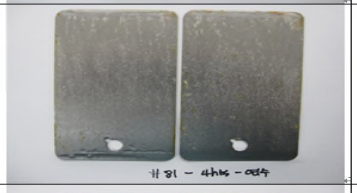
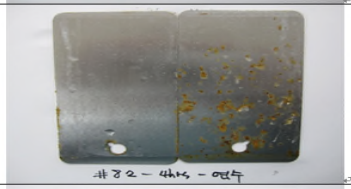
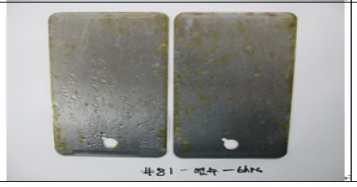
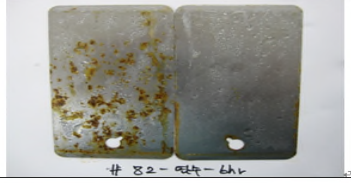
<그림 81> 유기계 방청제와 고분자계 방청제의 혼용에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성 11

노출시간	# 79 - PU147 50%, HALOX570 (5%)		비고
2h			
17h			
24h			

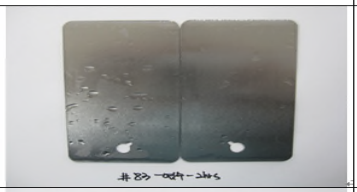
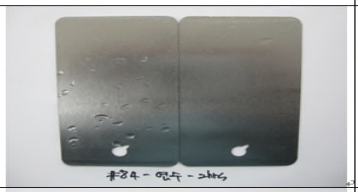
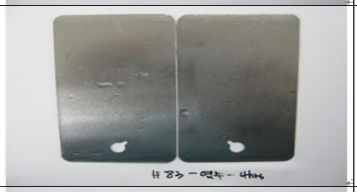
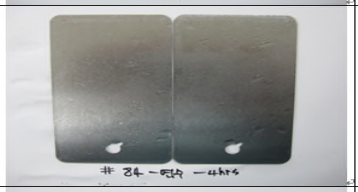
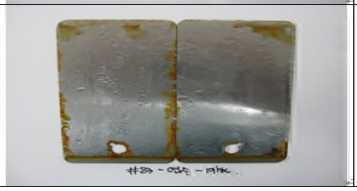
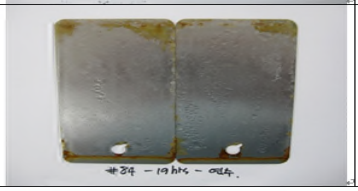
<그림 82> 유기계 방청제와 고분자계 방청제의 혼용에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성 12

노출시간	# 80 - PU147 65%, HALOX570 (5%)		비고
2h			
17h			
24h			

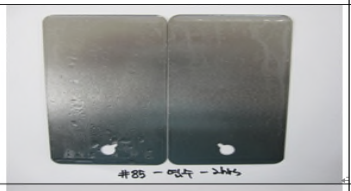
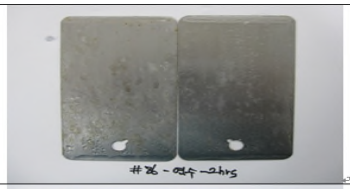
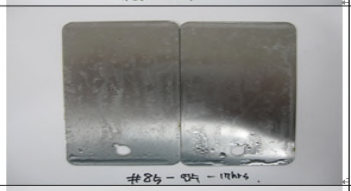
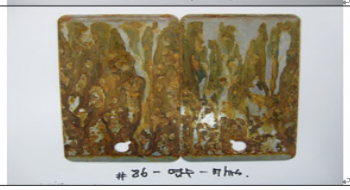
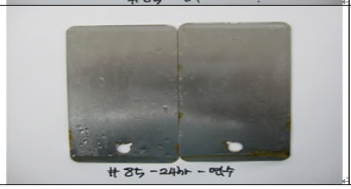
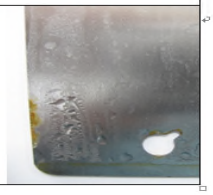
<그림 83> 유기계 방청제와 고분자계 방청제의 혼용에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성 13

노출시간 (hrs)	# 81	# 82 570 5%-발수제 5%-PU147 50%,	비고
2			
4			
6			

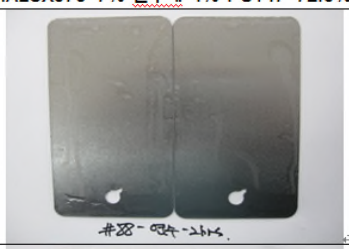
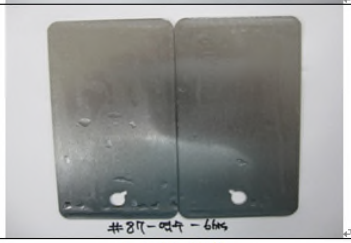
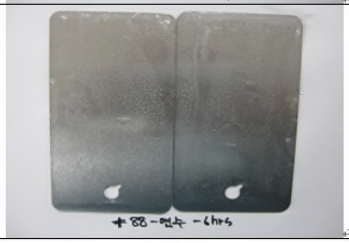
<그림 84> 유기계 방청제와 고분자계 방청제의 혼용에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성 14

노출시간 (hrs)	# 83 570 5%-발수제 2%-PU147 50%,	# 84 570 5%-발수제 1%-PU147 50%,	비고
2			
4			
19			

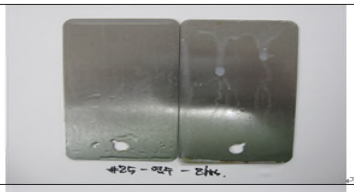
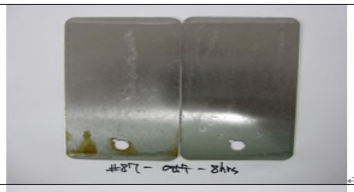
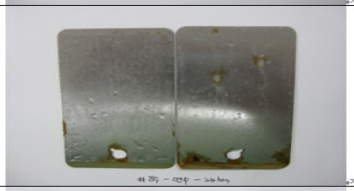
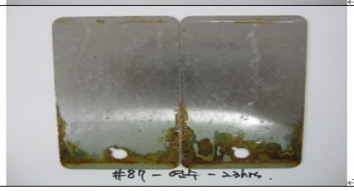
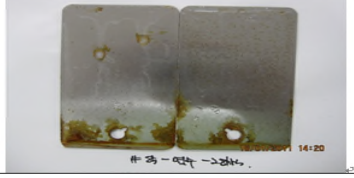
<그림 85> 유기계 방청제와 고분자계 방청제의 혼용에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성 15

노출시간 (hrs)	# 85 570 5%-발수제 2%-PU147 81%	# 86	비고
2			
17			
24			

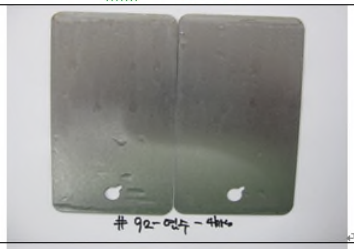
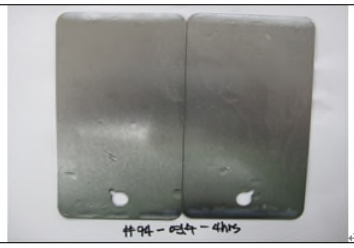
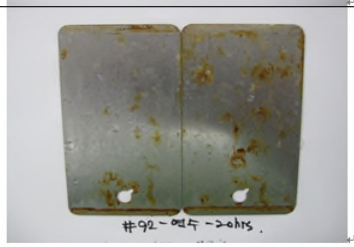
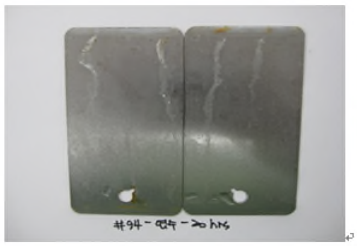
<그림 86> 유기계 방청제와 고분자계 방청제의 혼용에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성 16

노출시간 (hrs)	# 87 HALOX 570 5%-발수제 4%-PU147 76%	# 88 HALOX570 7%-발수제 4%-PU147 72.5%	비고
2			
6			
시험중단	녹발생 없음	녹발생	

<그림 87> 유기계 방청제와 고분자계 방청제의 혼용에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성 17

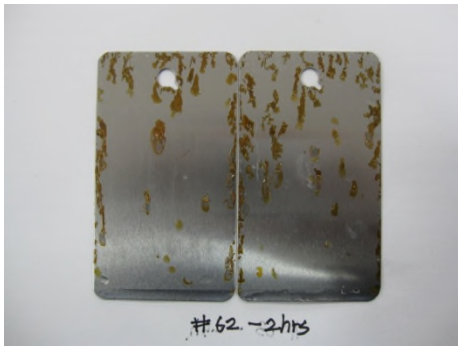
노출시간 (hrs)	# 85 : HALOX 570 5%-발수제 2%-PU147 81%	# 87 : HALOX 570 5%-발수제 4%-PU147 76%	비고
8			
23			발수제 함량이 높아짐에 따라서 방청성이 저하됨.
28			

<그림 88> 유기계 방청제와 고분자계 방청제의 혼용에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성 18

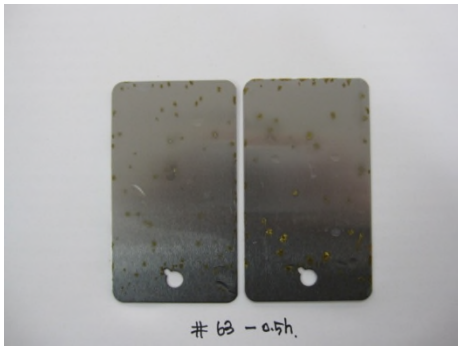
노출시간 (hrs)	# 92 HALOX 570 5%-발수제 4%-삼성 아크릴 50%	# 94 HALOX570 5%-PU147 66.4%-삼성아크릴 16.6%	비고
4			
20	 시험중단		삼성아크릴의 방청성은 약함.

<그림 89> 유기계 방청제와 고분자계 방청제의 혼용에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성 19

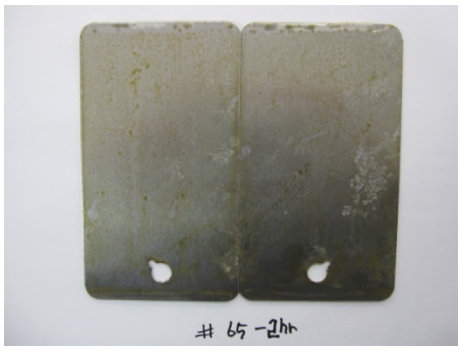
Halox 800M(고분자계 수용성 방청제), HALOX SZP391(무기계, Strontium zinc phosphosilicate)와 Corfree M1(유기산계, CM1)에 대한 방청성 평가결과, HALOX 570에 비해서 크게 떨어지는 것을 확인하였으며, 이는 다음의 <그림 90>과 같았다.



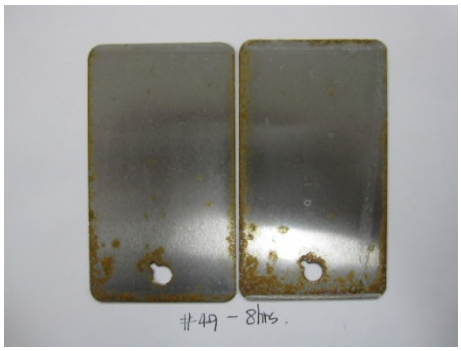
CM1 5% TEA 10% PU147 30%, 염수 2시간



HALOX 800M 5% PU147 30%, 염수 0.5h



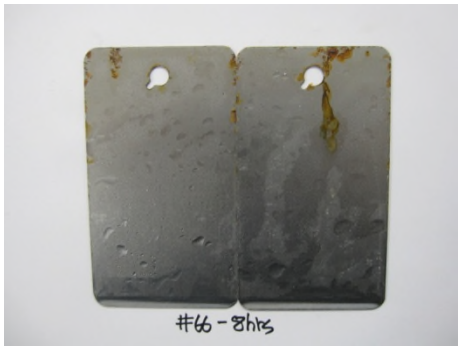
HALOX SZP391 3%, PU147 30%, 염수 2h



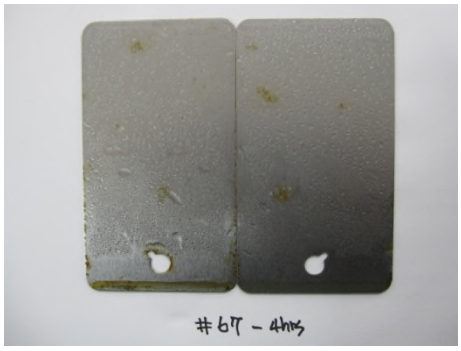
HALOX 570 5%, PU147 30%, 염수 8h

<그림 90> Halox 800M, HALOX SZP391와 Corfree M1에 대한 방청성 비교

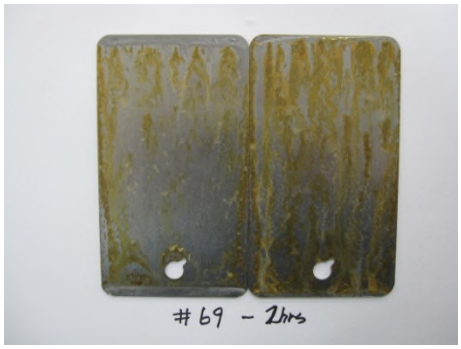
방청제의 혼용에 따른 방청성을 평가하였으며, 시험결과 CORFREE M1이 다소 효과가 있으나 3% 이상의 사용은 코팅제가 굳는 현상이 관찰되었으며, 혼용에 따른 효과는 거의 없은 것으로 판단되었다. 이는 다음의 <그림 91>과 같았다.



CM1 1%, HALOX 570 5%, PU147 30%, 염수 8hrs



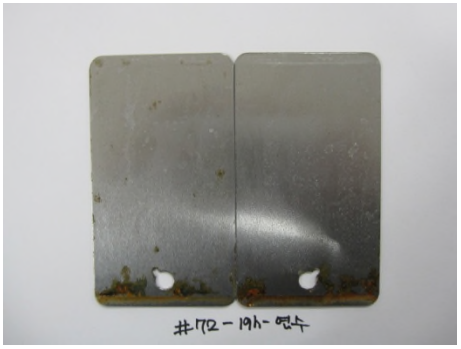
HALOX SZP391 1.5%, HALOX 570 5%, PU147 30%, 염수 4hrs



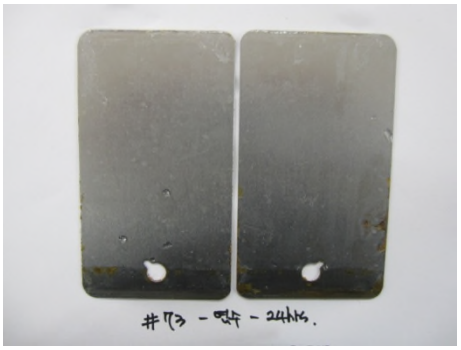
HALOX 800M 5%, HALOX 570 5%, PU147 30%, 염수 2hrs

<그림 91> HALOX 570에 Halox 800M, HALOX SZP391와 Corfree M1 혼용에 대한 방청성 비교

방청제의 함량의 증가에 따른 방청성을 평가하였으며, 평가결과 방청제의 함량 증가가 방청성의 다소 향상시키나 비용 대비 방청성능의 개선에는 큰 효과가 없는 것으로 판단되었다. 이는 다음의 <그림 92>와 같다.



시료 1: HALOX 570 5%, PU147 83%, 염수 19h



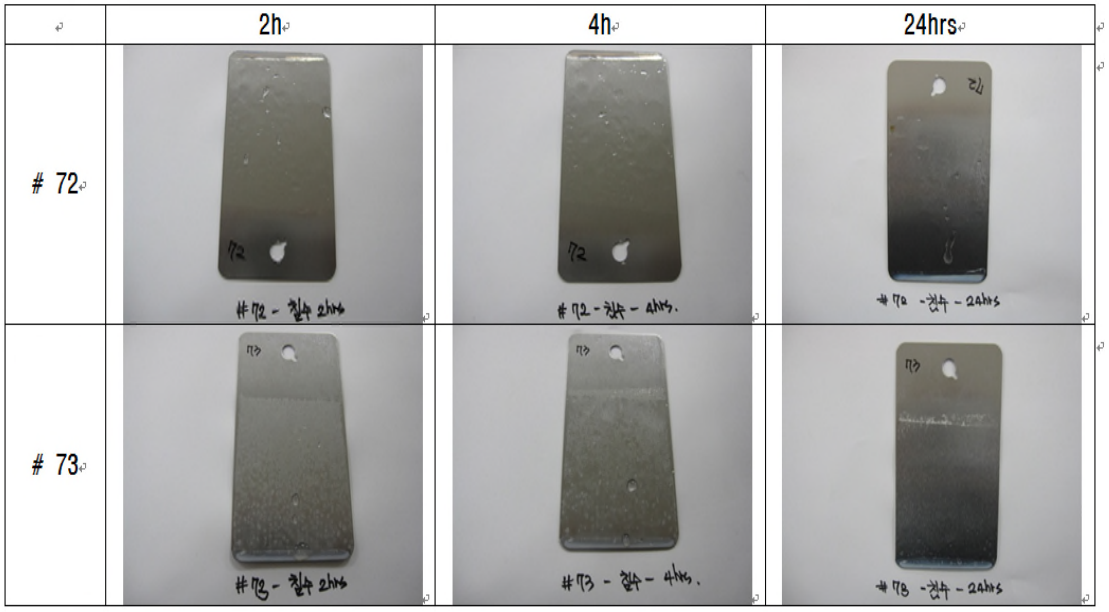
시료 2: HALOX 570 10%, PU147 66%, 염수 24h

<그림 92> HALOX 570 함량 증가에 따른 PU147 시스템의 방청성능 비교

72(HALOX 570 5%-PU 147 83%), 73(HALOX 570 5%-PU 147 83%) 시료에 대해서 증류수하에서 <그림 93>에서처럼 내수성 평가를 실시하였으며, 내수성 시험은 다음과 같이 비이커와 증류수를 이용하여 상온에서 간이적으로 실시하였으며, 이의 결과는 <그림 94>와 같다.



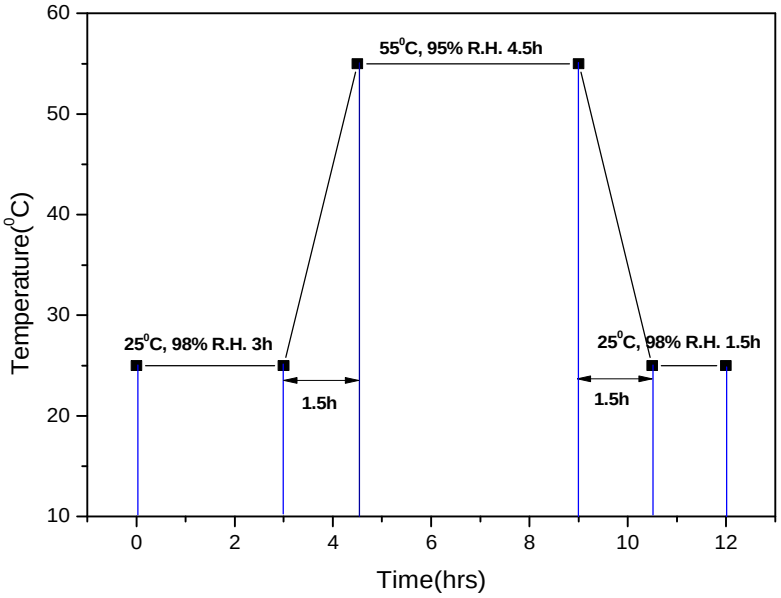
<그림 93> 72, 73 시료에 대한 내수성 비교 시험 이미지



<그림 94> #72(HALOX 570 5%-PU 147 83%), #73(HALOX 570 10%-PU 147 83%) 시료에 대한 내수성 시험결과

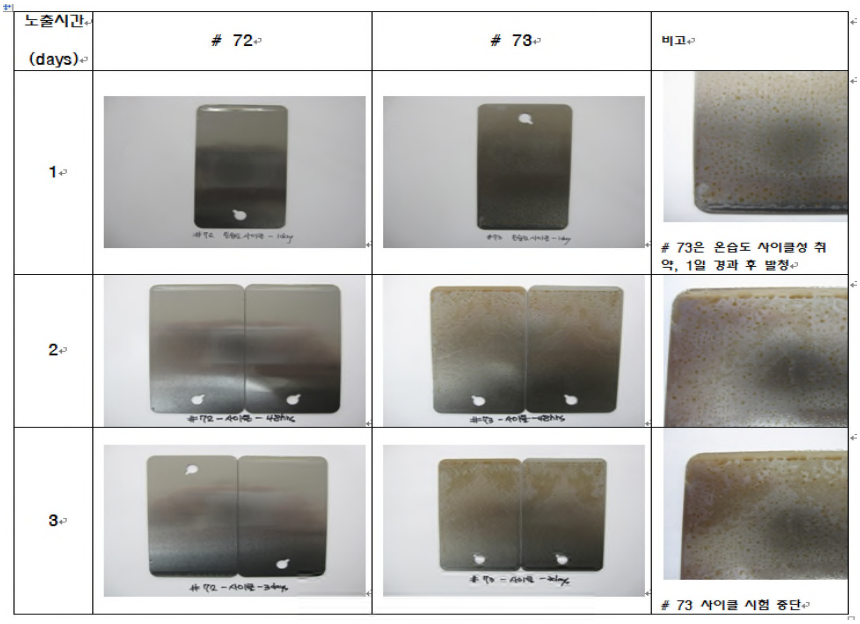
72(HALOX 570 5%-PU 147 83%), 73(HALOX 570 10%-PU 147 83%) 시료에 대한 내수성 평가결과, HALOX 570의 함량이 증가함에 따라서 내수성이 증가하는 것을 확인하였으며, # 72(HALOX 570 5%-PU 147 83%)의 내수성 시험 7일 후 코팅이 박리되는 현상을 관찰할 수 있다.

72, # 73 수용성 부식억제 코팅제에 대해서 온습도 사이클링 시험을 실시하였으며, 이의 사이클(1사이클, 12시간)은 <그림 95>와 같다.



<그림 95> 온습도 사이클 시험의 주기

72, # 73 수용성 부식억제 코팅제에 대해서 온습도 사이클 시험결과, 내구 방청성은 <그림 96>과 같다.



<그림 96> 온습도 사이클 시험에 따른 방청 내구성

72, # 73 수용성 부식억제 코팅제에 대해서 온습도 사이클링 시험평가 결과, HALOX 570 함량이 증가함에 따라서 온습도 사이클링에 대한 내구성이 감소하는 것을 확인하였다.

유기계 방청제 및 유기계 방청제와 고분자계 방청제의 혼합형의 방청 내구성 평가결과 최대 70시간 이내의 내구성을 갖는 것을 확인할 수 있었으며, 이의 주요 조성에 따른 특성, 저장안정성 및 방청성은 다음의 <표 69>~<표 70>과 같다.

<표 69> 유기계 방청제 및 유기계 방청제와 고분자계 방청제의 혼합형의 주요 조성에 따른 특성, 저장안정성 및 방청성 I

시료명	조성	비고	저장 안정 성	방청성 (염수분무, hrs)
# 54	Halox 570 10%-PU147 30%			2-4
# 55	PU147 30%	CONTROL		0.5
# 62	CM1 5%-TEA 10%-PU147 25%		×	1
# 63	HALOX 800M 5%-PU147 28.5%		◎	0.5
# 64	CM1 1%-TEA 5%-HALOX 5%-PU147 25%		◎	1
# 65	SZP 3%-PU147 29%			1
# 66	CM1 1%-Halox 570 5%-PU147 30%			8
# 67	Halox 570 5%-SZP 1.5%-PU147 25%		상분리	4
# 69	HALOX 800M 5%-HALOX 5%-PU147 25%		◎	1
# 72	Halox 570 5%-PU147 83%		◎	15
# 73	Halox 570 10%-PU147 66%	온습도 사이클에 발청이 남.	×	20
# 79	Halox 570 5%-PU147 50%			13
# 80	Halox 570 5%-PU147 65%		◎	15
# 82	Halox 570 5%-발수제 5%-PU147 50%			3
# 83	Halox 570 5%-발수제 2%-PU147 50%		◎	15
# 84	Halox 570 5%-발수제 1%-PU147 50%		◎	15
# 85	Halox 570 5%-발수제 2%-PU147 81%			25
# 87	Halox 570 5%-발수제 4%-PU147 76%		◎	
# 90	570 3%-CM1 0.75%-발수제 4%-PU147 85%	점도가 높으며, 암모니아 냄새가 강함.	×	40
# 92	Halox 570 5%-발수제 4%-삼성아크릴 50%	젖음성 불량, 입자형성	◎	15
# 94	Halox 570 5%-PU147 66.4%-삼성아크릴 16.6%	입자형성	×	22
# 95	Halox 570 5%-발수제 6%-PU147 77%	젖음성 불량	◎	15
# 96	발수제 2%-570 5%-PU147 52%-아크릴 14%	입자형성, 젖음성 나쁨	◎	18
# 97	570 5%-CM1 0.75%-발수제 2%-PU147 80%(# 90 개선 조성)	-		18

<표 70> 유기계 방청제 및 유기계 방청제와 고분자계 방청제의 혼합형의 주요 조성에 따른 특성, 저장안정성 및 방청성 II

시료명	조성	비고	저장 안정성	방청성 (염수분무, hrs)
# 98	HALOX 750 5%-PU147 95%	거품이 많으며, 침강되는 특성이 있음. 방청성 부족	◎	10미만
# 99	HALOX 550WF 5%-PU147 95%	GELATION		-
# 100	HALOX 550WF 5%-금호 50%(에폭시)	상용성 양호, 젖음성이 개선됨.	×	9
# 101	570 5%-CM1 0.75%-발수제 2%-PU147 60%		×	9
# 102	발수제 2%-550WF 10%-금호 44%	입자형성, 젖음성 양호, 건조 후 줄무늬가 있음.	×	16
# 103	Halox 570 5%-550WF 1.5%-발수제 2%-PU147 79.5%		×	30
# 104	발수제 1.8%-550WF 9%-금호 67%	tack이 너무 심함.	×	75 이상
# 105	# 104 150g-에탄올 60g		×	75 이상
# 106	550WF-CM1 혼용, 에폭시	건조성과 작업성이 나쁨, 코팅막이 안 좋음, 550WF-CM1의 혼용성이 나쁨, 굳음	×	-
# 107	발수제 1.8%-550WF 9%-금호 46%-에탄올 28%	건조 속도가 느림.(TACK의 문제)	×	47 이상
# 108	에폭시 CONTROL(에탄올+WATER) 금호 52%-에탄올 31%-water 17%	굳는 형상은 없음 550WF-에폭시가 반응하여 굳는 현상이 발생하는 것으로 판단됨.	◎	

고분자계 방청제와 접착개선 첨가제와 주요 코팅 소재간의 저장안정성, 혼합성 및 방청성은 <표 71>과 같다.

<표 71> 고분자계 방청제와 접착개선 첨가제와 주요 코팅 소재간의 저장안정성, 혼합성 및 방청성

방청제	코팅제		저장안정성		혼합 및 저장 안정성	방청성 (염수분무, hrs)	기타
			겔화	굳는 현상			
CM1	PU147		×	◎	상용성이 안좋음.	-	
Halox 570 5%	PU147		×	×	상용성, 저장안정성 양호	24	
Halox 570 10%	PU147		×	◎	저장안정성 결여	20	
Halox 570 5%	금호 에폭시 1		◎	-	상용성 결여	-	
Halox 570 5%	삼성아크릴		×	×	저장안정성 양호	15	젖음성 결여, 입자형성
Halox 570 5%	삼성아크릴(16.6%)	PU147 (66.4%)	×	×	저장안정성 양호	22	젖음성 결여, 입자형성
Halox 550WF 5%		PU147	◎	-	상용성 결여	-	-
Halox 550WF 5%	금호 에폭시 1		×	◎	저장안정성 결여	75 이상	-

(라) 무기계 방청제와 기타 첨가제 및 코팅제에 따른 수용성 부식억제 코팅제 코팅제 소재에 따른 HALOX사의 방청제의 적용 기술자료는 <표 72>와 같다.

<표 72> 코팅제 소재에 따른 HALOX사의 방청제의 적용 기술자료

코팅제	도막두께(㎛)	염수분무성(hrs)	1차 방청제	2차 방청제	접착력 개선
Acrylic emulsion primer	< 15	100	SZP 391JM 3-5% HALOX 550 1-3%	HALOX 430 JM 3-5% & HALOX 550 1-3%	-
	25-50	336	SZP 391JM	HALOX 750 3-5%	HALOX 570, HALOX 515LFG 1-3%
	50 이상	500	SZP 391JM	HALOX 750 5%	HALOX 570, HALOX 515LFG 1-3%
Alkyd emulsion & dispersion	< 25	100	SZP 391JM 1-3% or HALOX 550WF 1-3%	HALOX 750 3-5%	HALOX 570, HALOX 515LFG 1-3%
	25 이상	336-500	SZP 391JM 3-5% or HALOX 550WF 1-3%	HALOX 750 3-5%	HALOX 570, HALOX 515LFG 1-3%
2K PU	< 25	100-200	HALOX 430JM 1-3%	-	HALOX 570 1-3%
	25 이상	336-500	HALOX 430JM 3-5%	SW-111 3-5%	HALOX 570 1-3%
1K Epoxy (low PH)	25	168-336	HALOX 750	HALOX SW-111	HALOX 550WF 1-3%
Epoxy dispersion	< 25	336	Halox 430JM 1-3%	SZP 391 1-3%	HALOX 570, HALOX 515LFG 1-3%
	25 이상	500 이상	SZP 391 1-3%	HALOX 750 5%	HALOX 570, HALOX 515LFG 1-3%

상기 기술 자료에 의하면 폴리우레탄과 에폭시 수지의 1차 방청제로는 HALOX 430JM, SZP 391와 HALOX 750 등을 사용하며, 2차 방청제로는 SW-111, SZP 391과 HALOX 750을 적용한다. 또한 금속 표면과 접착력 개선을 위해서 550WF 등을 사용한다.

무기계 방청제와 기타 첨가제 및 코팅제에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 연구개발은 HALOX 430JM(calcium phospate 계열), SZP 391(zinc phosphate 계열), SW-111(실리케이트 계열)와 550WF(실란 계열) 등의 무기 방청제 및 접착개선제 등을 이용하여 개발을 진행하였다.

① 무기계 방청제와 기타 첨가제 및 코팅제에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 조성

무기계 방청제와 기타 첨가제 및 코팅제에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 조성은 다음의 <표 73>~<표 84>와 같다.

<표 73> 무기계 방청제와 기타 첨가제 및 코팅제에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 조성 1

시료명	에탄올	430	발수제	SW 111	Halox 750	HALOX 570-30% 암모니아	HALOX 550WF	HS 1007	코팅제		H20	비고
# 111	44.2		4	6			1.5	4	100	금호 2	44.2	증점제 HS-1007 2% 사용 기포가많음. SW3%-550WF0.75% -금호 2 50%
# 112	44.2		4		6		1.5		100	금호 2	44.2	방청제의 입자가 크며, 균일한 분산이 됨. 750 3%-550WF0.75%- 금호 2 50%
# 113	50		4	10			2		134	금호 2		방청제의 입자 및 기포형성, 도막 특성이 좋지 않음. SW5%-550WF 1%-금호 2 62%
# 114		SB 4	4	6			1.5		200	금호 2 50%		상용성 결여. 실패
# 115		6	4				1.5		200	금호 2 50%		도막성과 젖음성 불량

<표 74> 무기계 방청제와 기타 첨가제 및 코팅제에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 조성 2

시료명	IPA	570	550WF	SW111	발수제	코팅제		H20	비고
# 116	20(IPA) 60 (톨루엔)	3.6 (2.3)	1.2(0.75)			80	금호 용제형		용제형, 도막 코팅성 양호 상온 1시간 건조 염수분무기에 노출 시 백화되는 현상이 관찰-> 건조의 영향성 확인
# 118		50	2	4	4	160	PU147	50	상용성 결여, 실패
시료명	에탄올	SZP 391	550WF	SW111	발수제	코팅제		H20	비고
# 119	43.5	6	3		4	100	금호2	43.5	THICKENER, 유화제 투입 입자가 형성
# 120	48		4	6	4	140	금호2		SW111 3%-550WF 2%-금호2 70%
# 111-2									침전물 분리 후 재시험 방청성의 변화여부 확인

<표 75> 무기계 방청제와 기타 첨가제 및 코팅제에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 조성 3

시료명	IPA	에탄올	570	750	550WF	SW111	발수제	코팅제		H20	HS1007	비고
# 121	86		10 (5%)		4(2%)			100	금호 용제형			570 5%-550WF 2%-용제형 에폭시 50%-IPA SYSTEM - 장시간 방치 뒤 코팅액과 IPA의 상분리 발생
# 122		32			4	8	4	100	금호2	32	20	증점제 10% - 점도가 매우 높은 5%으로 감소시켜야 함.
# 123		32 12.5%			4 1.56%	8 3.16%	4 1.56%	200 (39%)	금호2 50%		8 3.16%	애경 분산제 2% 도입 도막의 내수성 약화, 방청성 약함.
# 124								100	DW-608	100		CONTROL
#125					6(3%)		4	100	DW-608	100		-
# 126		40			6	10	4	140	금호			SW111 5%-550WF 3%-금호2 70% - 교반, 침전화, 다음날 시험 2/24 Filter 작업을 함.
# 127		# 125-샘플 : 150g									4.5 (3%)	증점 처리 3%

<표 76> 무기계 방청제와 기타 첨가제 및 코팅제에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 조성 4

시료명	SZP	에탄올	SILANE	750	550WF	SW111	발수제	코팅제		H20	분산제	UV 안정제(ST)	비고
# 128		32			6	6	4	120	금호 2	32	1		SW 3%-550WF 3%-금호 2 60%
# 128-2													침전물 제거 후 상등액으로 코팅
# 129		32		8	4		4	120	금호 2	32	1		750 4%-550WF 2%-금호 2 60% - 거친 입자가 많음
# 130	4	21			4		2.66	80	금호 2	21	0.67		SZP 2%-550WF 2%-금호 2 60%
# 131					6	4	4	140	삼성	70			
# 132		80			10	6	4	20	금호 1	80	1		SW 3%-550WF 3%-금호 1 10% 박막코팅 내구성 검토 증점제 3%
													#132+SILANE : 상용성이 없음.
# 133		63	60		4	6	4			63	1		증점제 5%, (실험에서 배제)
# 134		63	60		4	6	4			63	1		# 133 + 증점제 5% 추가
# 128-UV		32			6	6	4	120	금호 2	32	1	4	SW 3%-550WF 3%-금호 2 60%-UV-ST2% UV-ST 2% 투입 후 상용성 양호 교반 30min(3:00)
# 128 UV-2													
# 금호 2-60%(3/2)		40						120	금호 2	40			Control

<표 77> 무기계 방청제와 기타 첨가제 및 코팅제에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 조성 5

시료명	SZP	에탄올	실란	750	550WF	SW111	발수제	코팅제		H20	분산제	UV안정제(ST)	비고
# 129		32		8	4		4	120	금호 2	32	1		750 4%-550WF 2%-금호 2 60% - 거친 입자가 많음
# 130	4	21			4		2.66	80	금호 2	21	0.67		SZP 2%-550WF 2%-금호 2 60%
# 131					6	4	4	140	삼성	70			
# 132		80			10	6	4	20	금호 1	80	1		SW 3%-550WF 3%-금호 1 10% 박막코팅 내구성 검토 증점제 3%
													#132+SILANE : 상용성이 없음.
# 133		63	60		4	6	4			63	1		증점제 5%, (실험에서 배제)
# 134		63	60		4	6	4			63	1		# 133 + 증점제 5% 추가

<표 78> 무기계 방청제와 기타 첨가제 및 코팅제에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 조성 6

시료명	SZP	에탄올	570	750	550WF	SW111	발수제	코팅제		H20	분산제	UV안정제 (ST)	증점제	비고
# 120-UV		48			4	6	4	140	금호2 3/2		1	4		SW 3%-550WF 2%-금호 2 70%-UV-ST2%
# 129-UV		32		8	4		4	120	금호 2 3/2	32	1	4		750 4%-550WF 2%-금호 2 60%코팅표면이 거침(입자)
# 135		32				10	4	120	금호2 3/2	32	2			SW 5%-금호 2 60% 코팅표면이 거침(입자)
# 136		38.5			2	6	4	100	금호2 3/2	38.5	1	4	6	SW 3%-550WF 1%-금호 2 50%-UV-ST2%-증점제 3%
# 137	6	38.5			2		4	100	금호2 3/2	38.5	1	4	6	SZP 3%-550WF 1%-금호 2 50%-UV-ST2%-증점제 3%
# 139		38.5				6	4	100	금호2 3/2	38.5	1	4	6	SW 3%-금호 2 50%-UV-ST2%-증점제 3%
# 140		45				6	4	140	금호2 3/2		1	4		SW 3%-금호 2 70%-UV-ST 2% 소포제 1%, 소포제 때문에 젖음성이 안좋음. 침강분리 후 젖음성 양호

<표 79> 무기계 방청제와 기타 첨가제 및 코팅제에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 조성 7

시료명	SZP	에탄올	소포제	750	550WF	SW111	발수제	코팅제		H20	분산제	UV안정제(ST)	증점제	비고
# 140		45	2			6	4	140	금호23/2		1	4		SW 3%-금호 2 70%-UV-ST 2% 소포제 1%, 소포제 때문에 젖음성이 안 좋음. 침강분리 후 젖음성 양호
# 141		30	1.5	2		6	4	120	금호23/2	30	1	4	3	소포제로 인한 코팅 시 젖음성 문제
# 142		30		2		6	4	120	금호23/2	30	1	4	3	소포제 제외하고 배합
# CON		30	0.5				4	120	금호23/2	30	1	4	3	대조군, 소포제 소량 투입 3/9 젖음성 문제 1일 경과 후 젖음성이 개선됨.

<표 80> 무기계 방청제와 기타 첨가제 및 코팅제에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 조성 8

시료명	SZP	에탄올	소포제	750	570	SW111	발수제	코팅제		H20	분산제	UV안정제 (ST)	증점제	비고
# 143		30	0.5		2	6	4	120	금호2 3/2	30	1	4	3	SW 3%-570 1%-금호 2 60%-UV-ST 2% 소포제 0.25%, 저장안정성 확인이 필요 젖음성이 안좋음. 상분리 현상은 없음.
# 144	6	30	0.5		2		4	120	금호2 3/2	30	1	4	3.77	SZP 3%-570 1%-금호 2 60%-UV-ST 2% 소포제 0.25%, 저장안정성 확인이 필요 상분리 현상 발생, 입자가 많이 형성됨.실패
# 145	10	40	-				4	140	금호2 3/2		1	4		SZP 5%-금호 2 70%-UV-ST 2% 소포제 제거

<표 81> 무기계 방청제와 기타 첨가제 및 코팅제에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 조성 9

시료명	570	550WF	SW111	VS	분산제	소포제	발수제	코팅제		UV안정제(ST)	증점제	water	에탄올	비고
# 146	4	2					4	120	금호 2 3/11	4	3	32	32	570 2%-550WF 1%-금호 2 60% GELLATION 발생
# 147	4		6		1		4	120	금호 2 3/11	4	4.5	30	30	570 2%-SW 3%-금호 2 60% 증점제가 EXCCESS, 입자형성, 실패
# 143-314	2		6		1	0.5	4	120	금호 2 3/11	4	3	30	30	570 1%-SW 3%-금호 2 60% 젖음성이 약화, 백화됨. 570 1%에서는 균일상 형성
# 148	2				1		4	120	금호 2 3/11	4	3	33	33	570 1%-SW 3%-금호 2 60% 입자 소량형성, 일부 570이 상분리 현상 야기 교반에 따라 상분리 현상이 없어짐.
# 149	1.5	1.5			1		4	120	금호 2 3/11	4	3	32.5	32.5	570 0.75%-550 0.75%-금호 2 60%

<표 82> 무기계 방청제와 기타 첨가제 및 코팅제에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 조성 10

시료명	515	550WF	SW111	SZP	분산제	소포제	발수제	코팅제		UV안정제(ST)	증점제	water	에탄올	비고
# 150														# 149에 증점제 6g 더 첨가 코팅 박리 현상 관찰 증점제 양의 증가에 따른 접착력 감소
# 151	6			6	1		4	120	금호 2 3/11	4	3	28SN	28	SZP 3%-515 3%-금호 2 60% 증점제 SN 612 변경 상용성은 양호, 저장안정성은 확인이 필요 코팅표면이 안좋음, 1일 경과 후 코팅
# 152	6				1	0.5	4	120	금호 2 3/11	4	2	31SN	31	515 3%-금호 2 60% 증점제 SN 612 변경 첨가제-> 코팅제-> 방청제 - 입자형성
# 153	6				1	0.3	4	120	금호 2 3/11	4	3	31HS	31	515 3%-금호 2 60% 증점제 HS 사용 첨가제, 방청제-> 코팅제 - 입자가 형성되지 않음. 소포제 0.3 추가 투입

<표 83> 무기계 방청제와 기타 첨가제 및 코팅제에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 조성 11

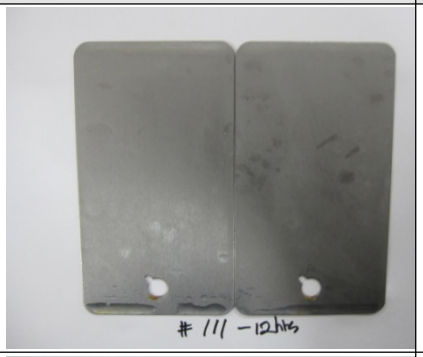
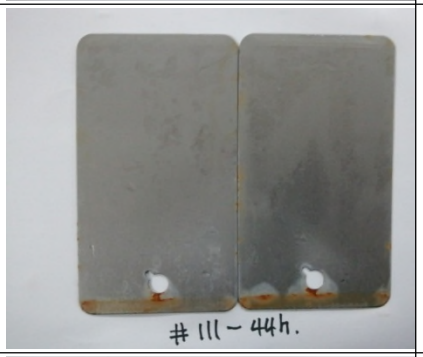
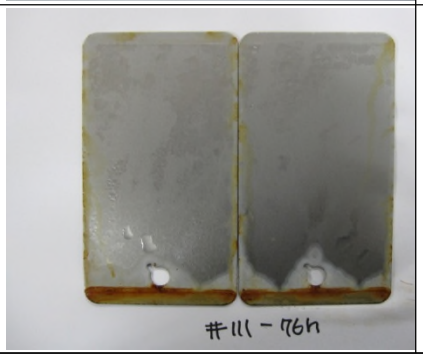
시료명	515	550WF	SW111	SZP	분산제	소포제	발수제	코팅제		UV안정제(ST)	증점제	water	에탄올	비고
# 154	6				0.5	0.6	4	120	금호2 3/11	4	3	31HS	31	515 3%-금호 2 60%, 증점제 HS 사용 첨가제, 방청제,코팅제(40)->코팅제(80) 포말은 형성되지 않으나 젖음성이 일부 문제 소포제 0.3 조절 1일 경과 후 젖음성이 개선됨.
# 155	6				0.5 (0.25%)	0.2 (0.1%)	3.2	120	금호2 3/11	4	3	31HS	31	515 3%-금호 2 60%, 증점제 HS 사용 첨가제, 방청제,코팅제(40)->코팅제(80) 젖음성, 기포형성이 최소화
# 156														# 155 200g+ 소포제 0.16g 첨가

<표 84> 무기계 방청제와 기타 첨가제 및 코팅제에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 조성 12

시료명	515	570	550WF	SW111	SZP	분산제	소포제	발수제	코팅제		UV안정제(ST)	증점제	water	에탄올	비고
# 157	4		1.5		6	1.5	0.3	3	120	금호 2 3/11	4	2	30	30	SZP 2%-515 2%-550 0.75%-금호 2 60%, 증점제 SN, 증점제를 넣은 후 기포 형성
# 158	4		1.5		4.2	1.5	0.3	3	120	금호 2 3/11	4	1	30	30	SZP 2%-515 2%-550 0.75%-금호 2 60%, 증점제 SN 0.15 추가 용액의 분산상태는 매우 양호함. 일부 젖음성이 조금 문제가 됨. 4:00 교반
# 159	6	2				1.2	0.3	3	120		4		32	32	515 3%-570 1%-금호 2 60% 상분리 발생 후 입자가 다시 분산 됨. 내수성이 약해짐.

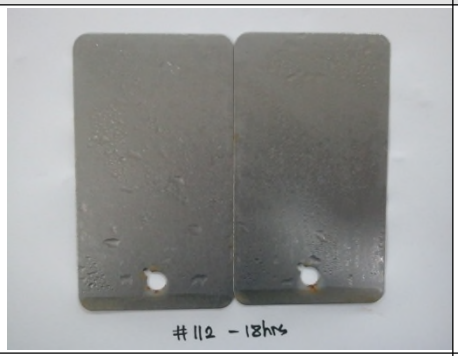
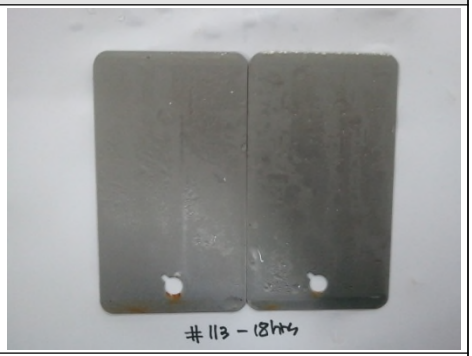
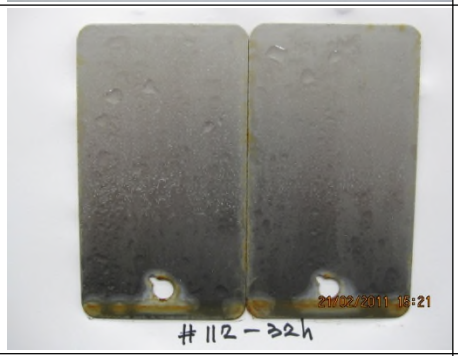
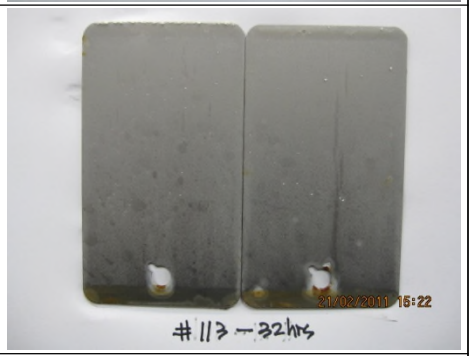
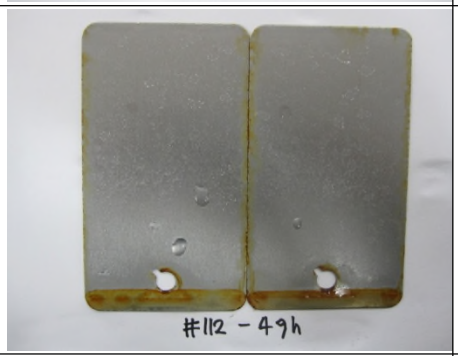
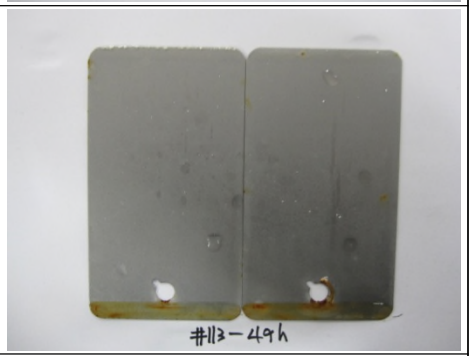
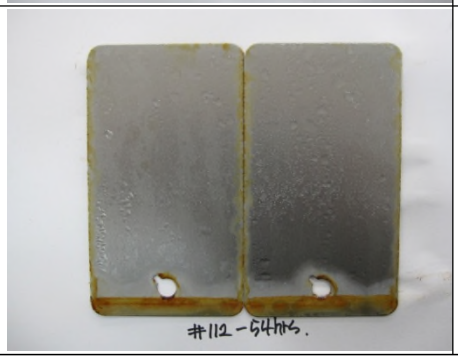
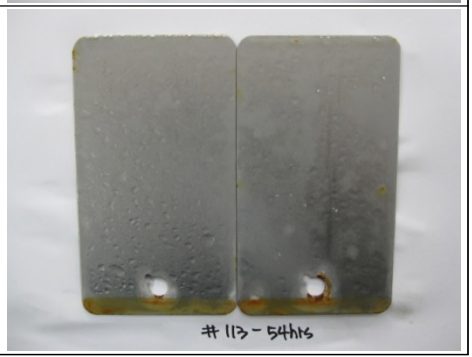
② 무기계 방청제와 기타 첨가제 및 코팅제에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성

SW3%-550WF0.75%-금호2 50%의 조성의 수용성 부식억제제의 내구 방청성은 50시간을 보였으며, 이는 <그림 97>과 같았다.

시간 (hrs)	# 111 SW3%-550WF0.75%-금호2 50%		비고
12			
44			
76			

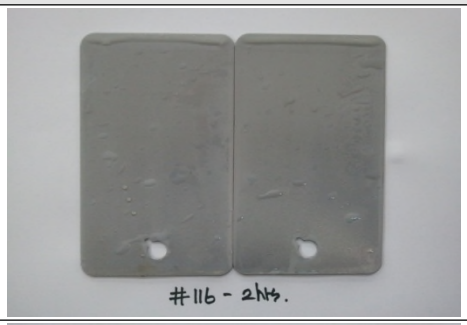
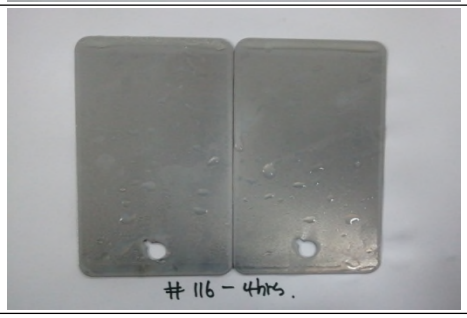
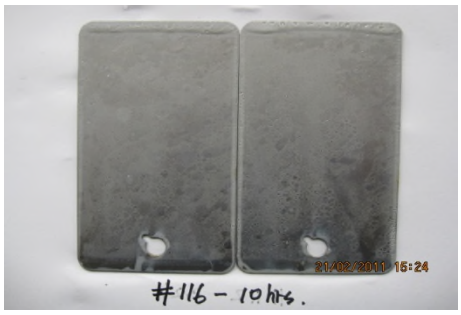
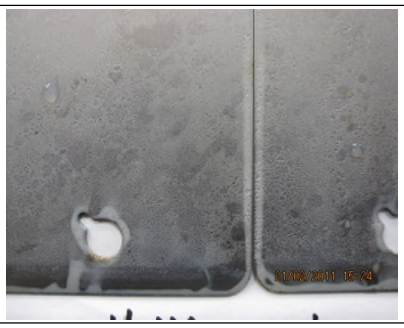
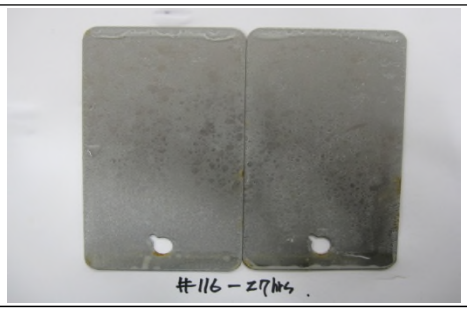
<그림 97> 무기계 방청제와 기타 첨가제에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성 1

750 3%-550WF0.75%와 SW111 5%-550WF 1% 조성의 에폭시 부식억제제는 50시간의 내구 방청성을 보였으며, 이는 <그림 98>과 같았다.

노출시간 (hrs)	# 112 750 3%-550WF0.75%-금호2 50%	# 113 SW111 5%-550WF 1%-금호2 62%
18		
32		
49		
54		

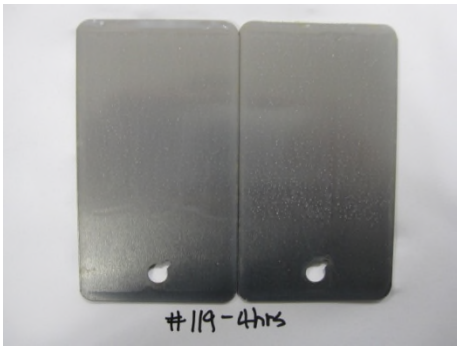
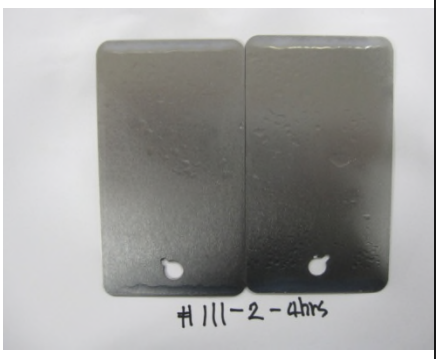
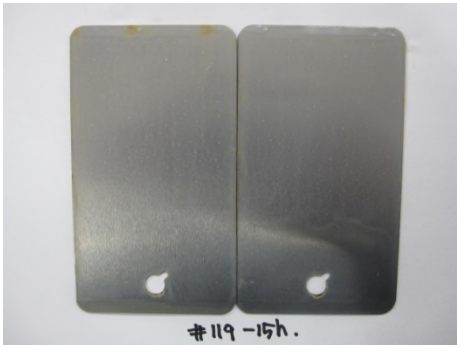
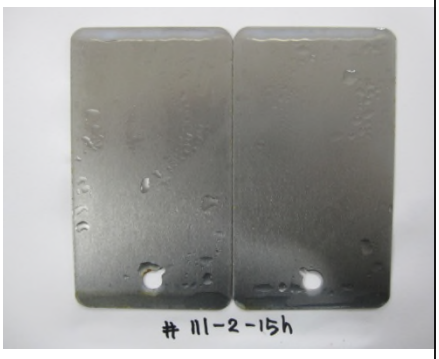
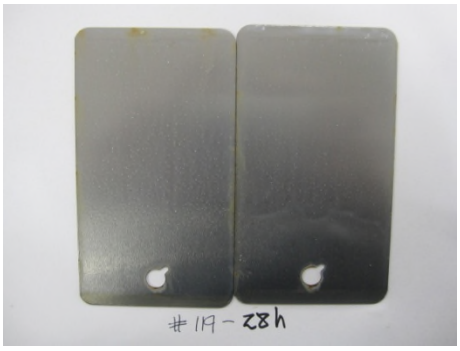
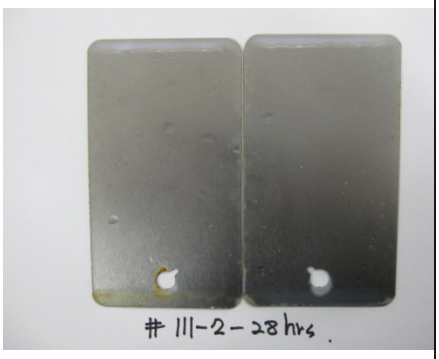
<그림 98> 무기계 방청제와 기타 첨가제에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성 2

570 5%-550WF 2%의 조성의 에폭시 부식억제제는 30시간의 내구성을 보였으며, 도막의 내구성이 약한것을 확인할 수 있었다. 이는 <그림 99>와 같았다.

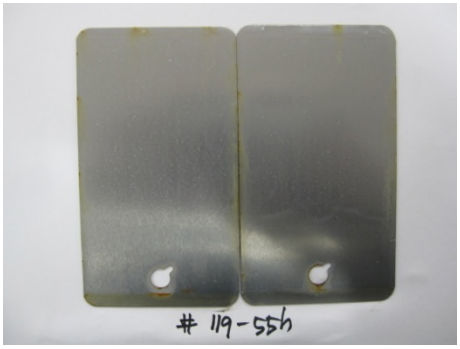
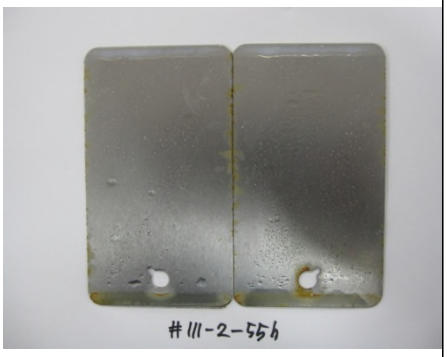
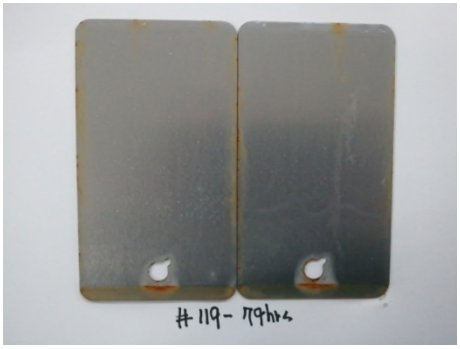
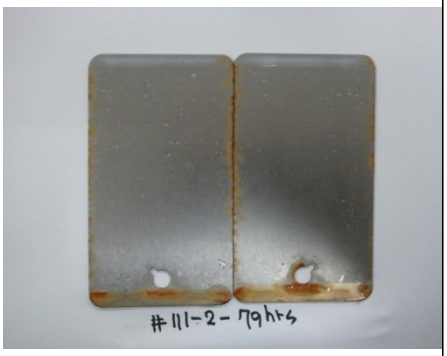
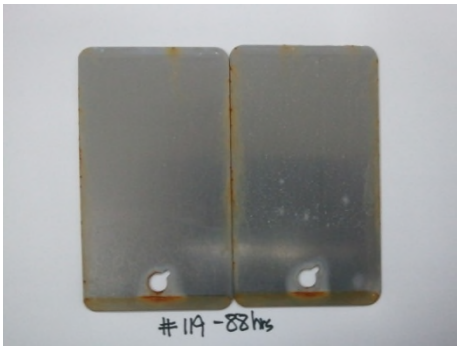
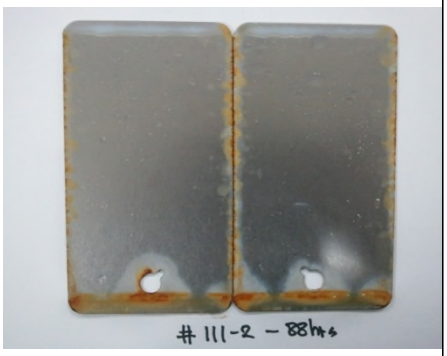
노출시간 (hrs)	# 116 570 5%-550WF 2%-EPOXY 50%	
2		
4		
10		
27		

<그림 99> 무기계 방청제와 기타 첨가제에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성 3

SZP 3%-550WF 1.5% 조성의 에폭시 부식억제제는 80시간의 내구 방청성을 보였으며, 이는 아래 <그림 100>~<그림 101>과 같았다.

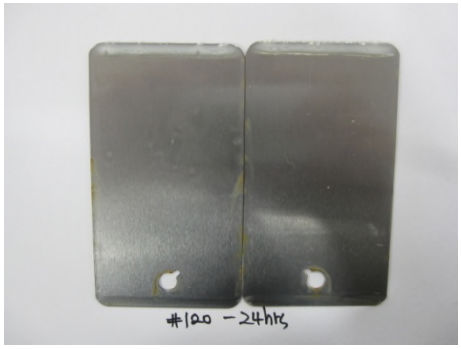
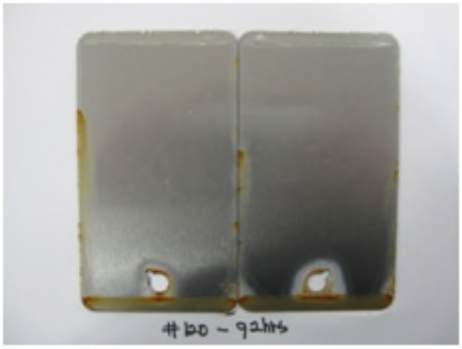
시간(hrs)	# 119 SZP 3%-550WF 1.5%-금호2 50%	# 111-2 : 침전물 제거 후 재시험(방청성의 영향 재시험)
4		
19		
28		

<그림 100> 무기계 방청제와 기타 첨가제에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성 4

시간(hrs)	# 119 SZP 3%-550WF 1.5%-금호2 50%	# 111-2 : 침전물 제거 후 재시험(방청성의 영향 재시험)
55		
79		
88		

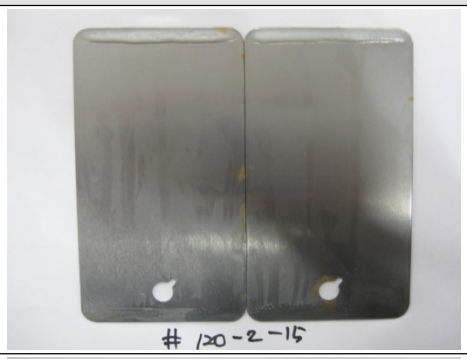
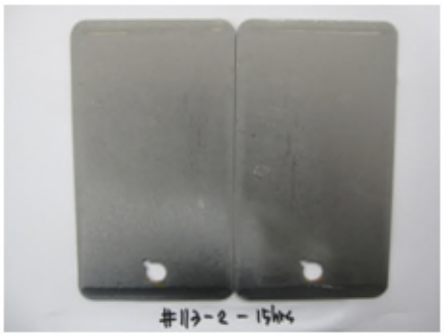
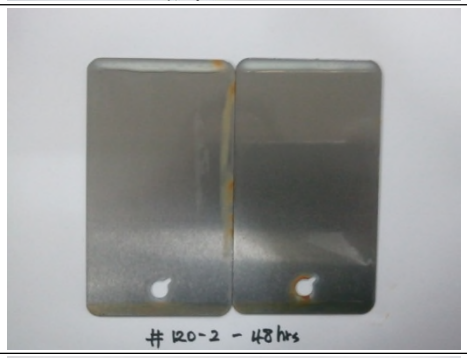
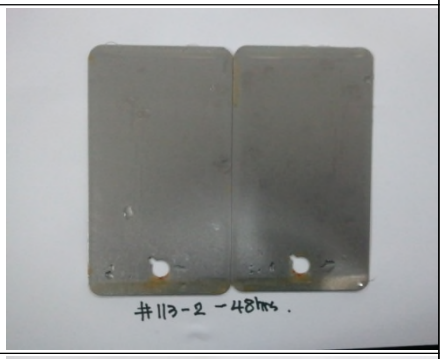
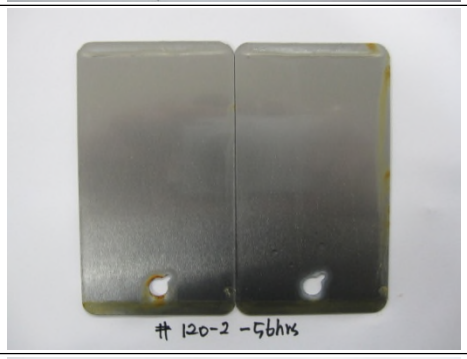
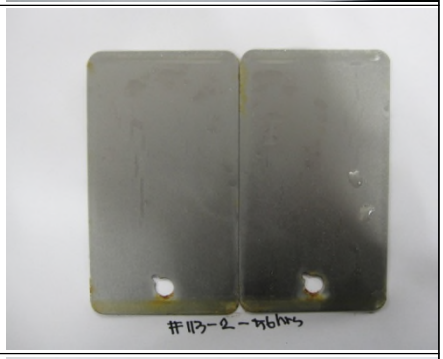
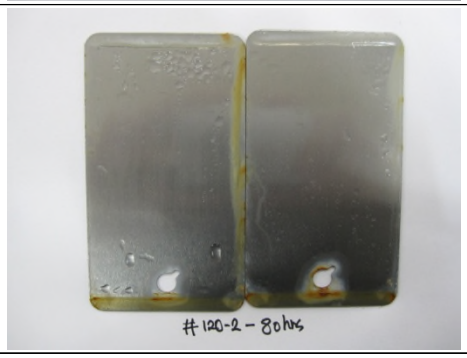
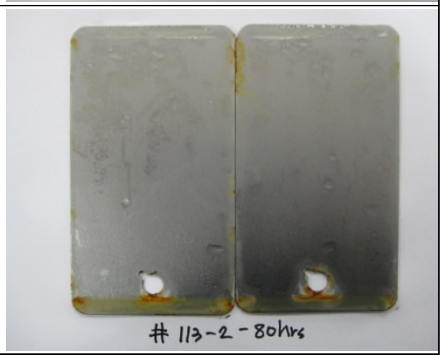
<그림 101> 무기계 방청제와 기타 첨가제에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성 5

SW111 3%-550WF 2% 조성의 에폭시 부식억제제는 90시간의 내구 방청성을 보였으며, 이는 <그림 102>와 같았다.

노출시간 (hrs)	# 120 SW111 3%-550WF 2%-금호2 70%	# 121 570 5%-550WF 2%-용제형 에폭시 50%-IPA SYSTEM
24		 시험종료
51		
92		

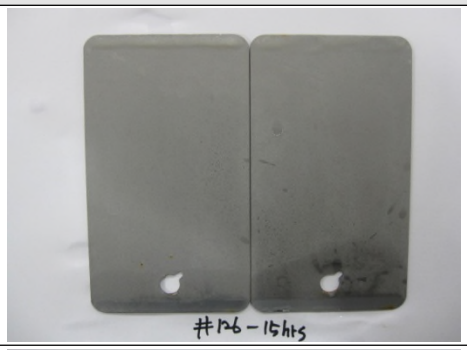
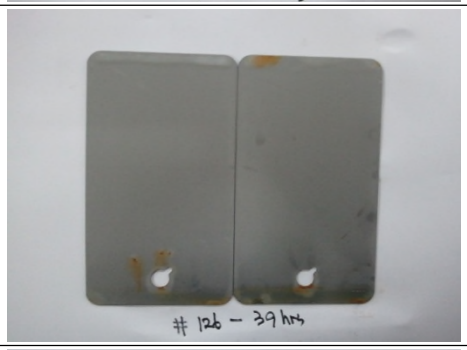
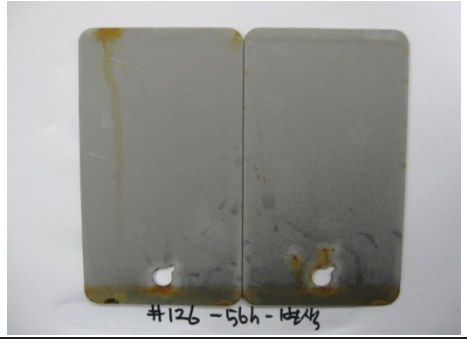
<그림 102> 무기계 방청제와 기타 첨가제에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성 6

SW111 5%-550WF 1% 조성의 에폭시 부식억제제는 80시간의 내구 방청성을 보였으며, 이는 <그림 103>과 같았다.

노출시간 (hrs)	# 120-2 상등액 코팅 SW111 3%-550WF 2%-금호 2 70%	# 113-2 SW111 5%-550WF 1%-금호 2 62%
15		
48		
56		
80		

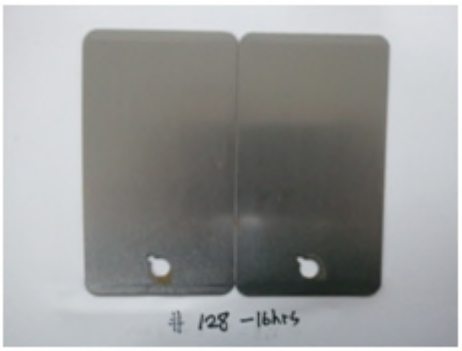
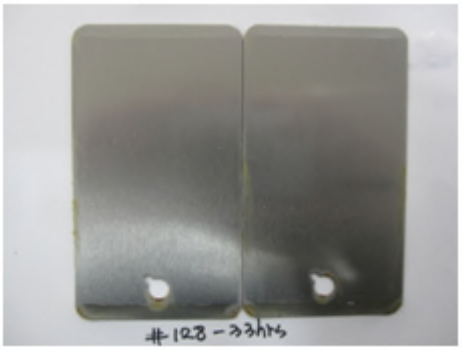
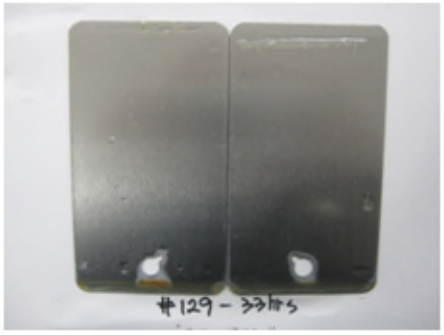
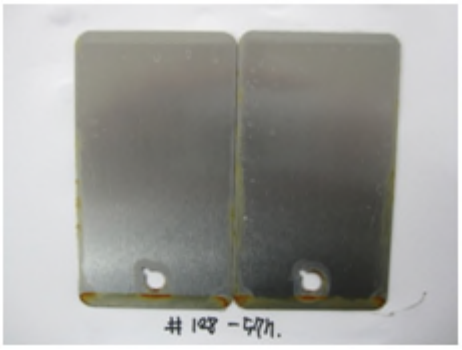
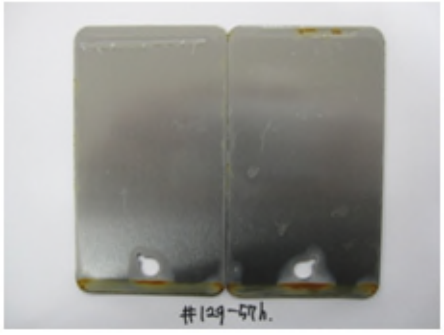
<그림 103> 무기계 방청제와 기타 첨가제에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성 7

SW111 5%-550WF 1% 조성의 에폭시 부식억제제는 40시간의 내구 방청성을 보였으며, 이는 다음 <그림 104>와 같았다.

노출시간 (hrs)	# 126 SW111 5%-550WF 1%-금호 2 70%	
15		
39		
48		
56		

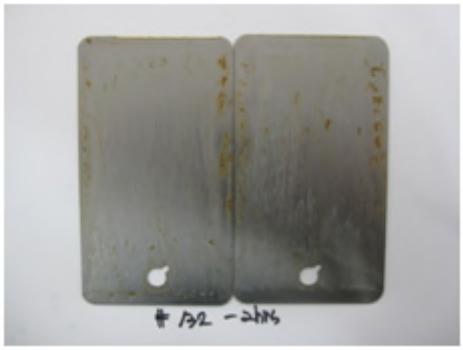
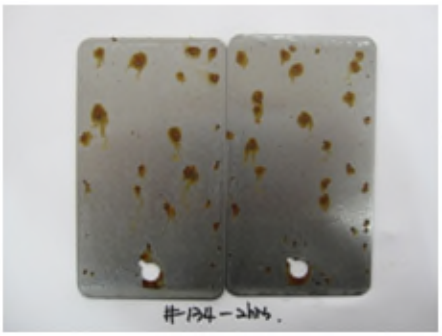
<그림 104> 무기계 방청제와 기타 첨가제에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성 8

SW 3%-550WF 3% 조성의 에폭시 부식억제제는 60시간의 내구 방청성을 보였으며, 이는 <그림 105>와 같았다.

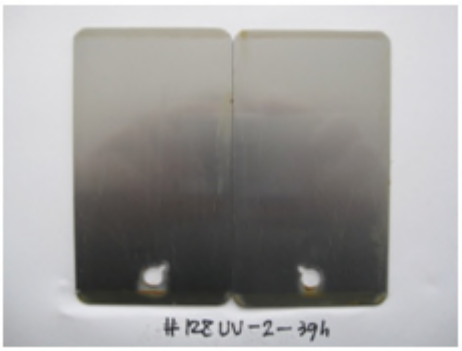
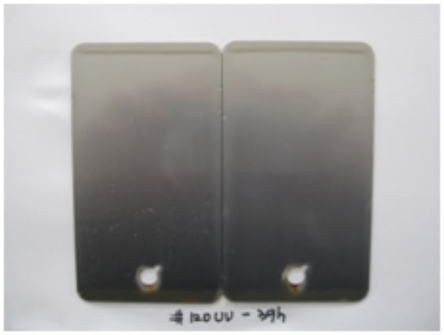
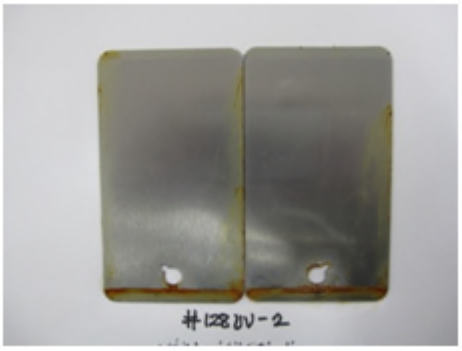
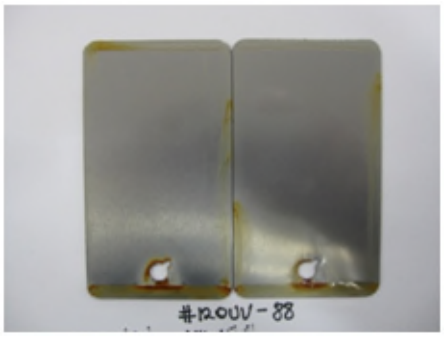
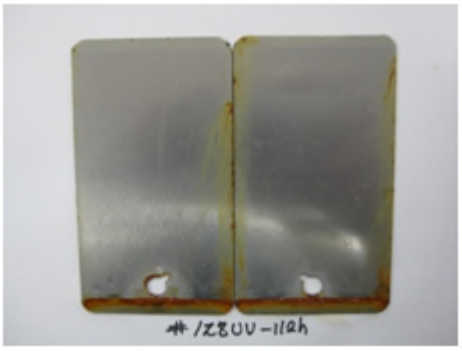
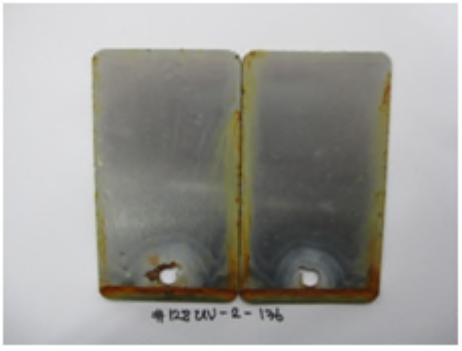
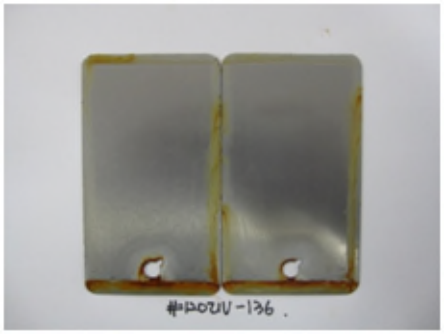
노출시간 (hrs)	# 128 SW 3%-550WF 3%-금호 2 60%	# 129 750 4%-550WF 2%-금호 2 60%
16		
33		
57		

<그림 105> 무기계 방청제와 기타 첨가제에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성 9

에폭시 수지의 함량이 현저히 낮은 경우나 실란계 화학물이 포함된 에폭시 부식억제제의 경우 2시간 이내에서 발청이 발생하였으며, 이는 방청코팅 소재의 함량이 중요한 것을 확인할 수 있었다. 이의 결과는 <그림 106>~<그림 107>과 같다.

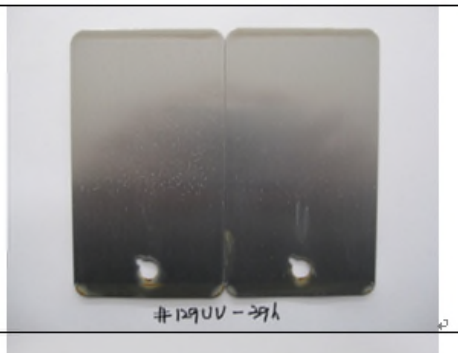
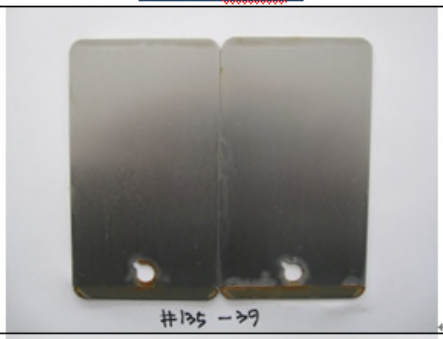
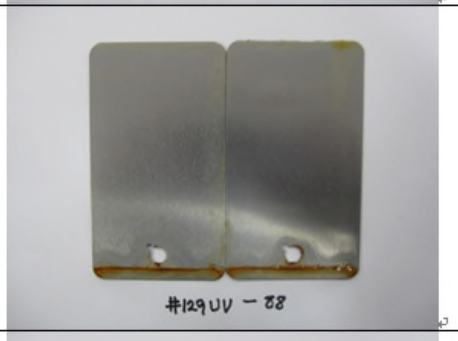
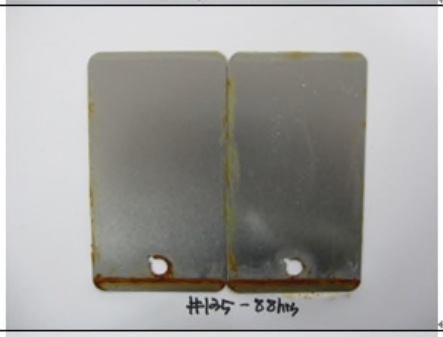
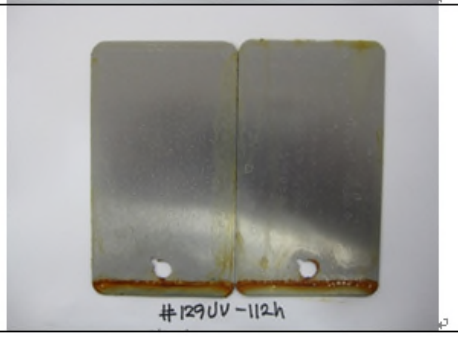
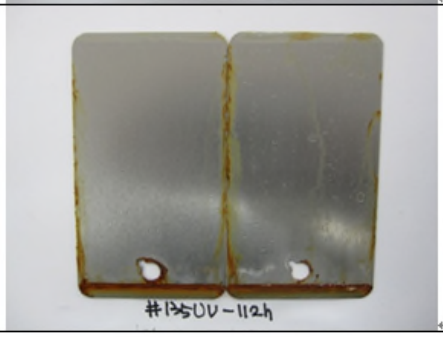
노출시간 (hrs)	# 132 SW 3%-550WF 3%-금호 1 10%	# 134 SW 2%-550WF 3%-SILANE 30%
2		

<그림 106> 무기계 방청제와 기타 첨가제에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성 10

노출시간 (hrs)	# 128-UV-2 SW 3%-550WF 3%-금호 2 60%-UV 2%	# 120 UV SW 3%-550WF 2%-금호 2 70%-UV 2%
39		
88		
112		
136		

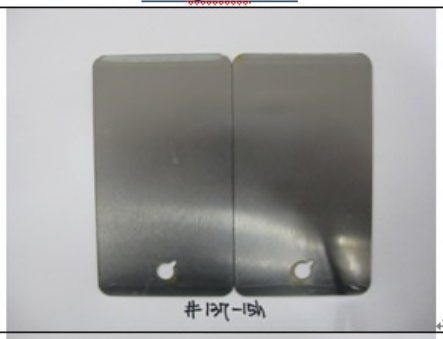
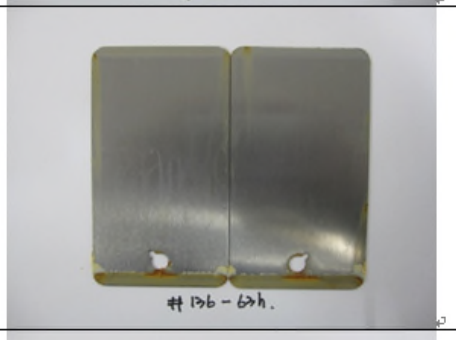
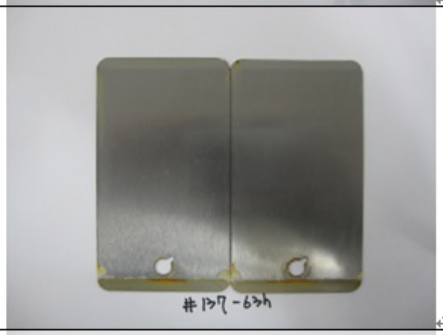
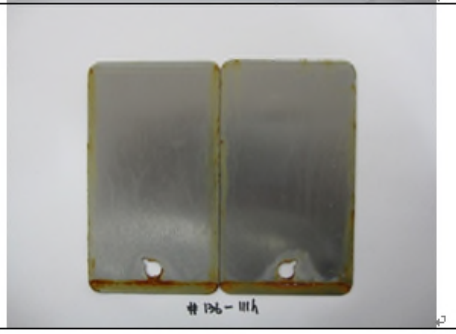
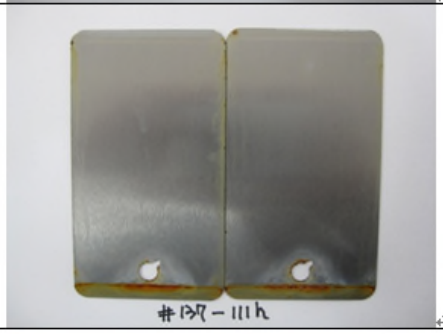
<그림 107> 무기계 방청제와 기타 첨가제에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성 11

750 4%-550WF 2%의 조성인 에폭시 부식억제제의 90시간의 내구 방청성을 보였으며, 이는 다음 <그림 108>과 같았다.

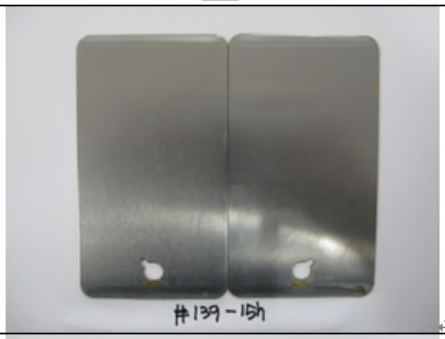
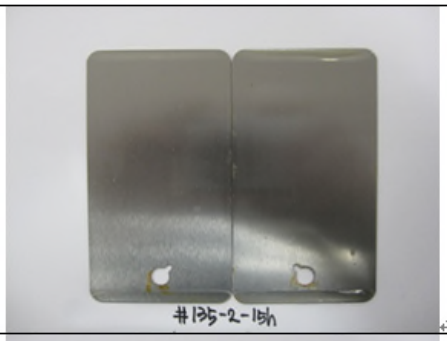
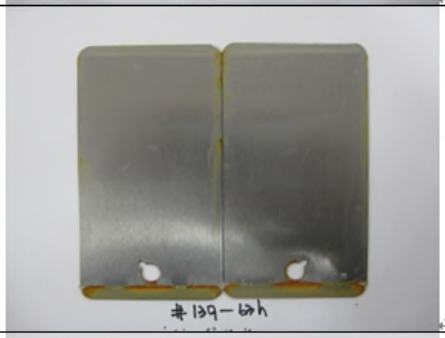
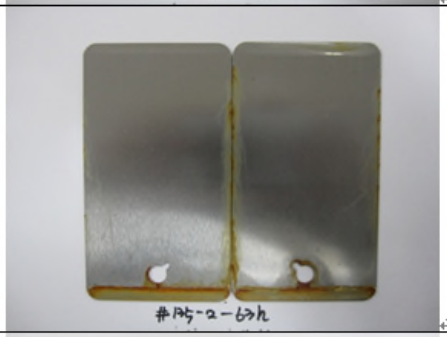
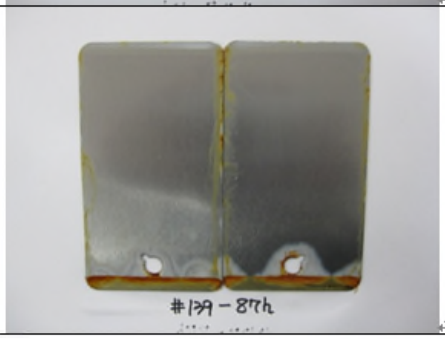
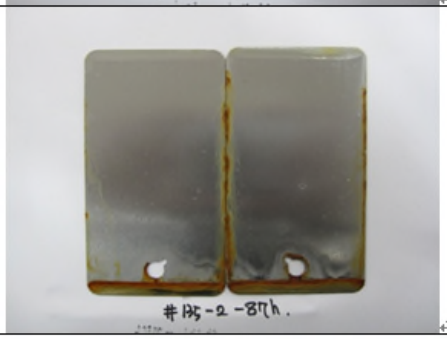
노출시간 (hrs)	# 129-UV 750 4%-550WF 2%-금호 2 60%-UV 2%	# 135 SW 5%-금호 2 60%-UV-ST 2% (표면이 거칠음.)
39		
88		
112		

<그림 108> 무기계 방청제와 기타 첨가제에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성 12

SW 3%-550WF 1%의 조성인 에폭시 부식억제제의 70시간의 내구 방청성을 보였으며, SZP 3%-550WF 1%의 조성인 에폭시 부식억제제의 110시간의 내구 방청성을 보였다. 동일 조성에서 아연 인산염계 방청제가 실리케이트계 방청제에 비해서 방청성이 양호한 것을 확인할 수 있었다. 이는 <그림 109>~<그림 110>과 같았다.

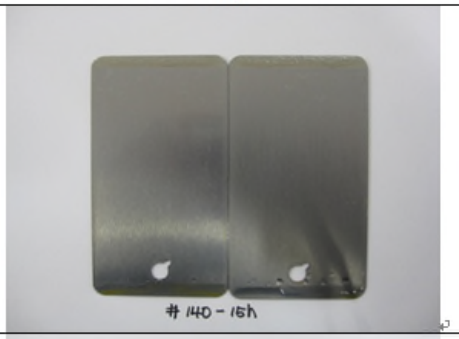
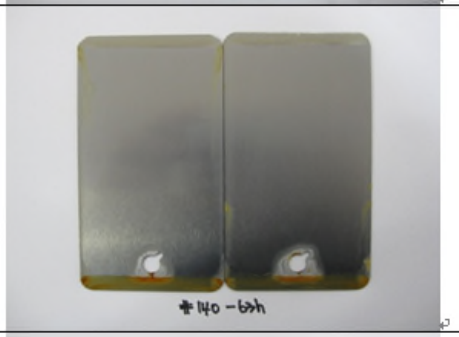
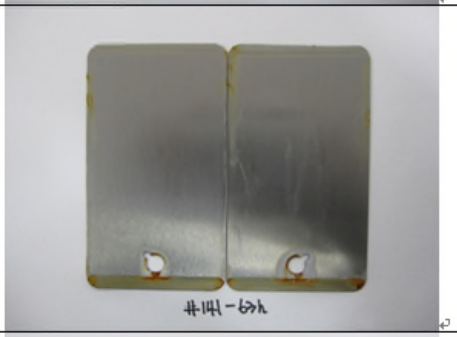
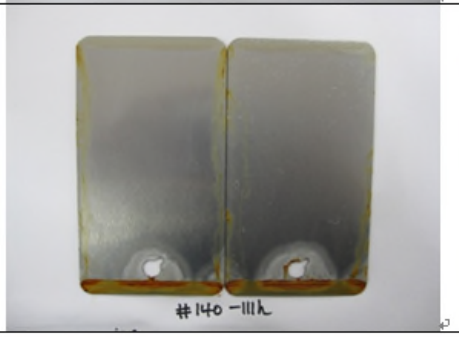
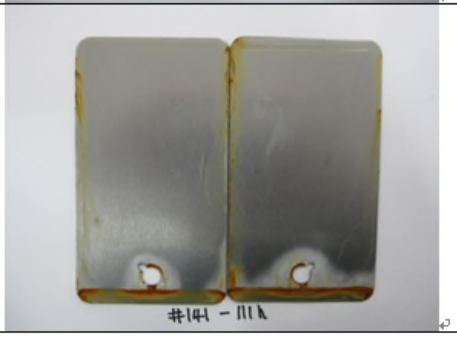
노출시간 (hrs)	# 136-2 SW 3%-550WF 1%-금호 2 50%-UV-ST 2%-증점제 3%	# 137-2 SZP 3%-550WF 1%-금호 2 50%-UV-ST 2%-증점제 3%
15		
63		
111		

<그림 109> 무기계 방청제와 기타 첨가제에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성 13

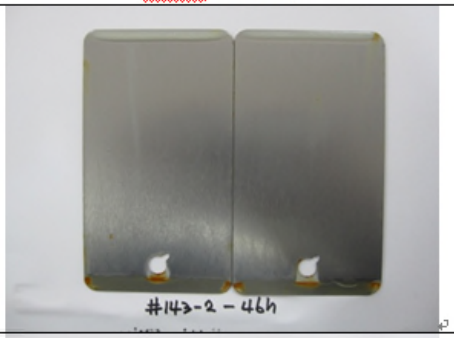
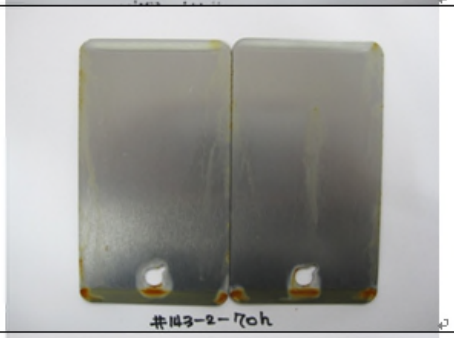
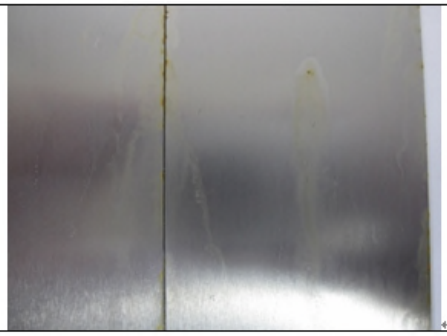
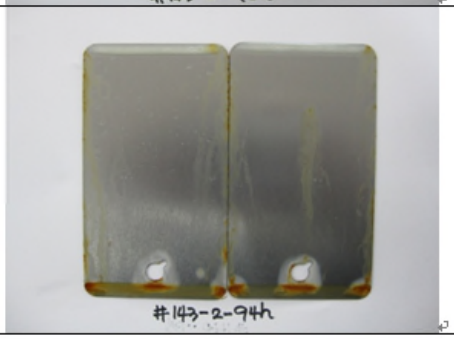
노출시간 (hrs)	# 139-2 SW 3%-금호 2 50%-UV-ST 2%-중점제 3%	# 135-2 SW 5%-금호 2 60%-UV-ST 2%
15		
63		
87		

<그림 110> 무기계 방청제와 기타 첨가제에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성 14

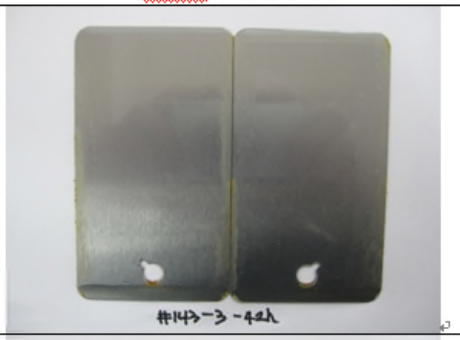
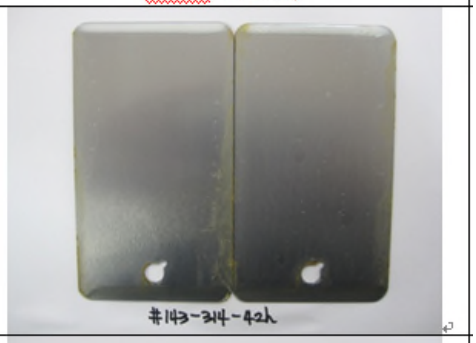
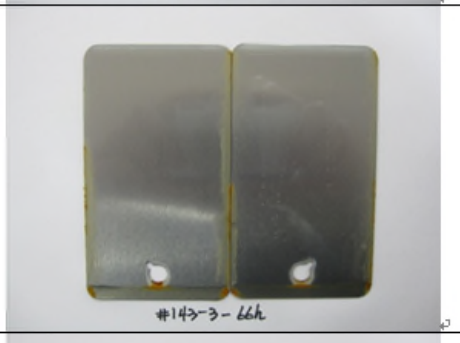
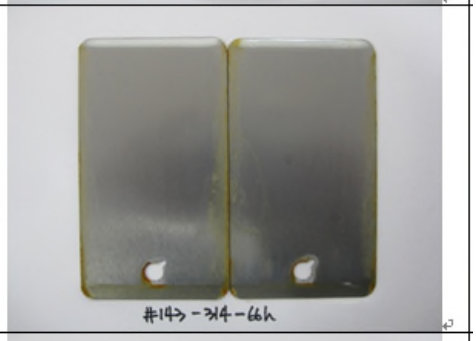
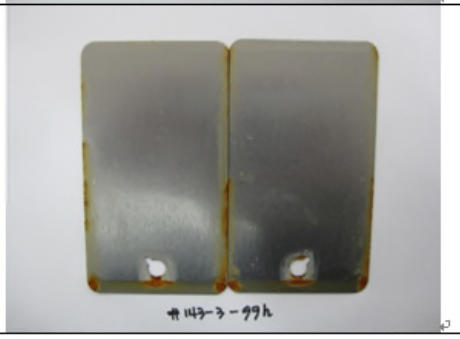
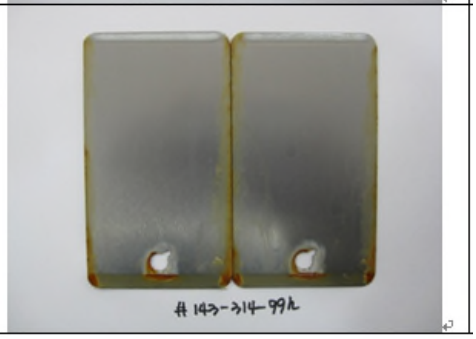
SW 3%인 조성인 에폭시 부식억제제는 약 70시간의 내구 방청성을 보였으며, 이는 750이 1%가 혼용된 부식억제제와 유사한 내구성을 확인할 수 있었다. 이는 다음 <그림 111>~<그림 113>과 같았다.

노출시간 (hrs)	# 140 SW 3%-금호 2 70%-UV-ST 2% 소포제 1%,	# 141 SW 3%-750 1%-금호 2 60%-UV-ST 2% 소포제 0.75%
15		
63		
111		

<그림 111 무기계 방청제와 기타 첨가제에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성 15

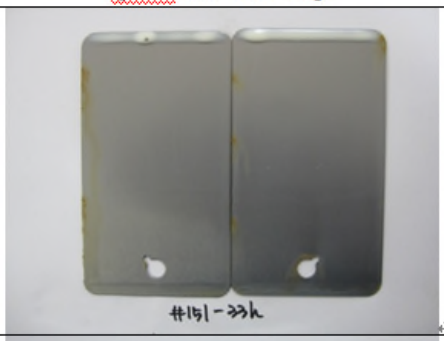
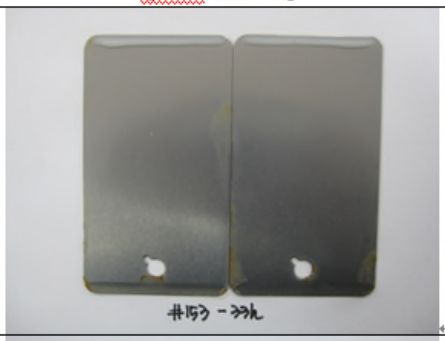
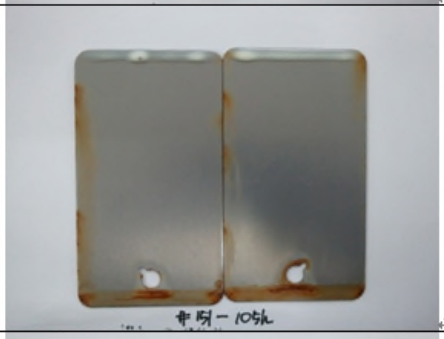
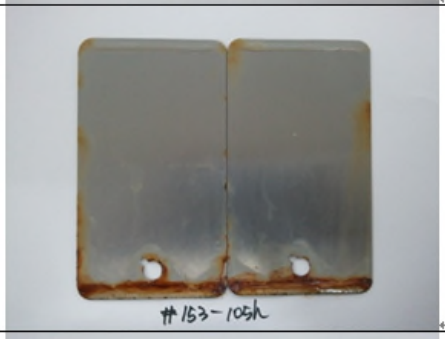
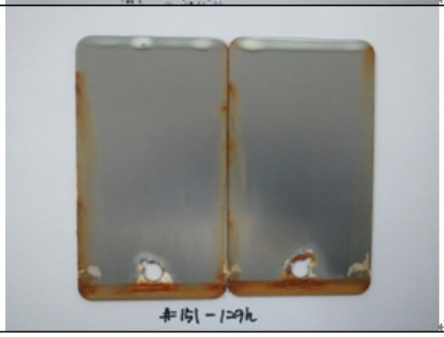
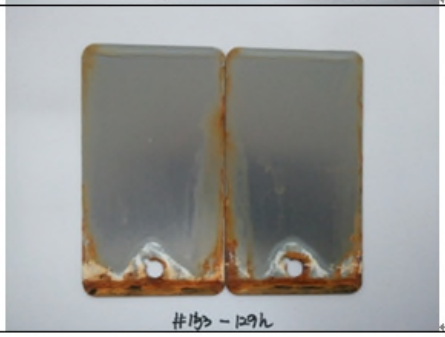
노출시간 (hrs)	# 143-2 SW 3%-570 1%-금호 2 60%-UV-ST 2% 소포제 0.25%,	
46		
70		
94		

<그림 112> 무기계 방청제와 기타 첨가제에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성 16

노출시간 (hrs)	# 143-3 SW 3%-570 1%-금호 2 60%-UV-ST 2% 소포제 0.25%,	# 143-314 SW 3%-570 1%-금호 2 60%-UV-ST 2% 소포제 0.25%,
42		
66		
99		

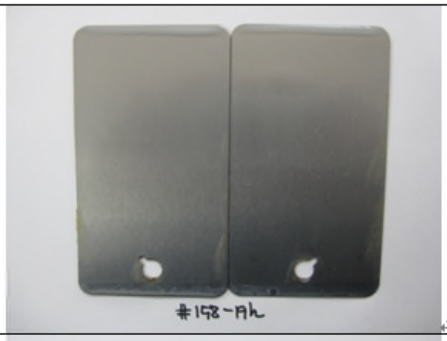
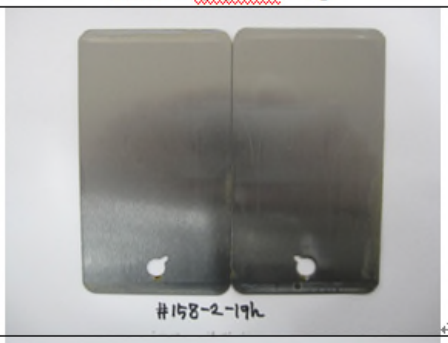
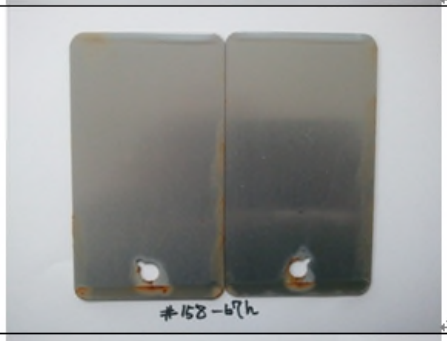
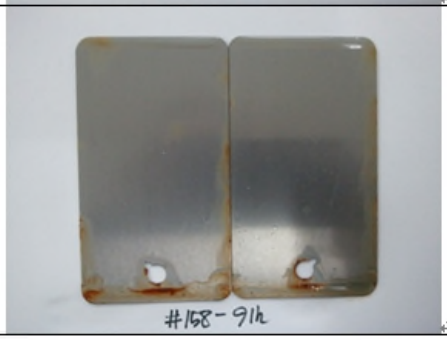
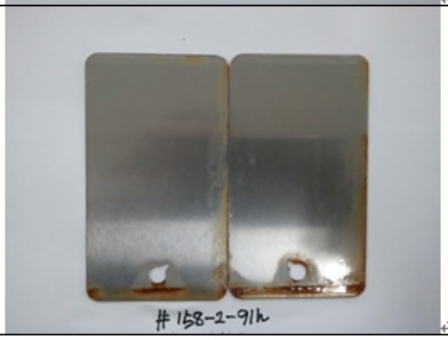
<그림 113> 무기계 방청제와 기타 첨가제에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성 17

<그림 114>에서 보듯, SZP와 515가 각각 3%로 혼용된 에폭시 부식억제제는 약 100 시간의 내구 방청성을 보였으며, 515가 단독으로 3% 사용된 부식억제제보다 방청성이 양호 하였다.

노출시간 (hrs)	# 151 SZP 3%-515 3%-금호 2 60% 증점제 SN 612 변경	# 153 515 3%-금호 2 60% 증점제 HS 사용
33		
105		
129		

<그림 114> 무기계 방청제와 기타 첨가제에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성 18

SZP 2%-515 2%-550 0.75%로 3종의 방청제가 혼용된 부식억제제의 침강 전후의 방청 내구성을 비교하였으며, 약 80시간의 방청성을 확인할 수 있었다. 본 시험에서는 침강 전후의 내구성의 차이는 확인되지 않았다. 이는 <그림 115>와 같다.

노출시간 (hrs)	# 158 SZP 2%-515 2%-550 0.75%-금호 2 60%	# 158-2 SZP 2%-515 2%-550 0.75%-금호 2 60% - 상등액만 이용
19		
67		
91		

<그림 115> 무기계 방청제와 기타 첨가제에 따른 수용성 부식억제 코팅제의 방청 내구성 19

(4) 수용성 부식억제제의 최적화 연구개발

(가) 방청제의 선정

최적의 방청제를 선정하기 위해서 본 연구에서 다양한 유기계 방청제, 고분자계 방청제, 유기계 + 고분자계 혼용 방청제와 무기계 방청제를 사용하였으며, 이의 시험평가결과 무기계 방청제가 가장 내구성이 양호한 것을 확인할 수 있었다.

이러한 무기계 방청제로는 HALOX사의 SZP 391, SW 111, 430 등을 사용하였으나, 수용성 부식억제제의 유해성 평가기준에 의해서 SZP 391(아연을 포함한 방청제)은 제외하였다. 본 최적화 연구개발에서는 <그림 116>의 HALOX사의 실리케이트계와 칼슘인산염계 방청제로 선정하였다.



<그림 116> HALOX사의 실리케이트계와 칼슘인산염계 방청제 제품

(나) 수용성 코팅제의 선정

최적의 수용성 코팅제를 선정하기 위해서 본 연구에서 다양한 폴리우레탄 코팅제, 폴리에스테르 코팅제와 에폭시 코팅제를 사용하였으며, 이의 내구성 평가 결과 에폭시 코팅제의 물성이 가장 양호한 것을 확인하였다.

본 최적화 연구개발에서는 <그림 117>의 금호피엔비사의 수용성 에폭시 코팅제를 이용하였다.

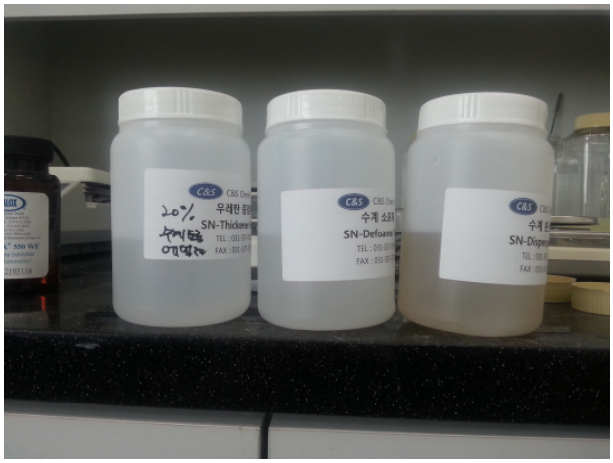


<그림 117> 금호피엔비사의 수용성 에폭시 코팅제 제품

(다) 분산제, 소포제와 증점제

최적의 수용성 코팅제를 선정하기 위해서 본 연구에서 다양한 제조사의 분산제, 소포제와 증점제를 사용하였다.

일반적으로 상기의 수용성 부식억제제는 무기계 방청제와 수용성 코팅제의 비중 차에 의한 분산과 침강문제를 갖으며, 이러한 부식억제제의 문제는 건조 후 도막의 내구성과 물성에 영향을 야기 시킨다. 따라서 본 최적화 연구개발에서는 산노프코사의 수용성 분산제, 소포제와 증점제를 이용하였다. 사용한 제품은 <그림 118>과 같다.



<그림 118> 최적화 연구개발에 사용한 수용성 분산제, 소포제와 증점제 제품

(라) 체질안료 및 첨가제의 선정

최적의 수용성 코팅제를 선정하기 위해서 본 연구에서 수용성 부식억제제의 도막

의 내구성 및 금속과의 밀착성, 흐름 방지성 및 방청성의 개선을 위해서 체질안료를 사용하였으며, 이는 10㎛의 입경을 갖는 분체를 선정하였다. 이러한 체질안료로 본 연구개발에서는 탈크와 탄산칼슘 등을 이용하였다. 기타 첨가제로는 헨켈사의 수용성 발수제와 HALOX사의 접착개선제를 사용하였으며, 이는 방청코팅제 표면의 발수성의 부여 및 금속과의 접착을 향상 시키는 역할을 한다.

(마) 최적화 수용성 부식억제제의 조성 및 제조

최적화 수용성 부식억제제의 조성은 <표 85>와 같으며, 이의 조성은 방청제 및 체질안료의 종류 및 함량에 따른 방청 내구성의 경향을 파악하기 위해서 제조하였다.

<표 85> 최적화 수용성 부식억제제의 조성 (wt%)

시료명 / 성분	KZ-STR -10	KZ-STR -11-2	KZ-STR -12	KZ-STR -15	KZ-STR -16	KZ-STR -18
에폭시 코팅제	80	80	80	65	65	60
증류수	4.75			9	9	8.75
1-methoxy-2-propanol	5	5	5	5	5	5
분산제	0.25	0.5	0.5	0.75	0.75	1
소포제	0.5	0.5	0.5	0.75	0.75	0.75
증점제	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
실리케이트계 방청제	5	5	5			
칼슘인산염계 방청제				5	5	5
탈크		5	5	10		7.5
탄산칼슘					10	7.5
발수제	2	2	2	2	2	2
접착개선제	1	1	1	1	1	1
30% HALOX 570			3			

수용성 부식억제제의 제조는 Homogenizer(균질기)를 이용하여 코팅제와 방청제, 체질안료 등을 혼합 분산하여 제조한다. Homogenizer는 K&S사의 HM-10T 모델을 이용하였으며, 혼합분산은 1차와 2차로 구분하여 2회에 걸쳐 제조한다.

1차는 코팅제, 증류수, 보조용제, 방청제, 체질안료와 분산제, 소포제 등을 2500 RPM 이상에서 혼합 분산시킨 후 다시 코팅제, 증류수, 소포제, 증점제와 기타 첨가제를 투입하여 2차 혼합 분산을 행하였다. 혼합분산에 사용한 Homogenizer는 <그림 119>와 같다.



<그림 119> 수용성 부식억제제의 제조용 Homogenizer

(바) 수용성 부식억제제 성능 평가 결과

① 수용성 부식억제제 유해성 평가 결과

유해성 시험은 KS M 0032 (고주파 유도결합 플라스마 방출 분광 분석 방법 통칙)에 따라서 시험한 결과는 <표 86>과 같다.

수용성 부식억제제의 중간개발 단계인 KZ-STR-10, KZ-STR-11-2, KZ-STR-12 의 경우 유해물질인 크롬, 니켈, 아연이 소량 검출되었다.

상기의 KZ-STR-10, KZ-STR-11-2, KZ-STR-12의 방청제는 아연 비포함(zinc free) 제품(silicate계열 방청제)을 사용하였으나, 상기의 중금속이 확인되었다. 이는 제조사인 미국의 HOLOX사와 협의 결과 동일 제조장비에서 zinc phosphate계 방청제를 생산하며, 이에 따른 오염으로 추정되었다. 따라서 본 연구에서는 칼슘인산염계 방청제를 사용하여 상기의 아연과 니켈이 포함되지 않는 수용성 부식억제제를 제조하였다.

최종 개발 단계의 수용성 부식억제제인 STR-15, KZ-STR-16, STR-18의 경우에는 유해물질이 모두 검출되지 않았으며, 이 억제제들은 친환경 기준치를 만족하는 결과를 나타내고 있다 (이후, 시편 A: STR-15, 시편 B: KZ-STR-16, 시편 C: STR-18로 명명).

<표 86> 부식억제제 유해성 평가 결과

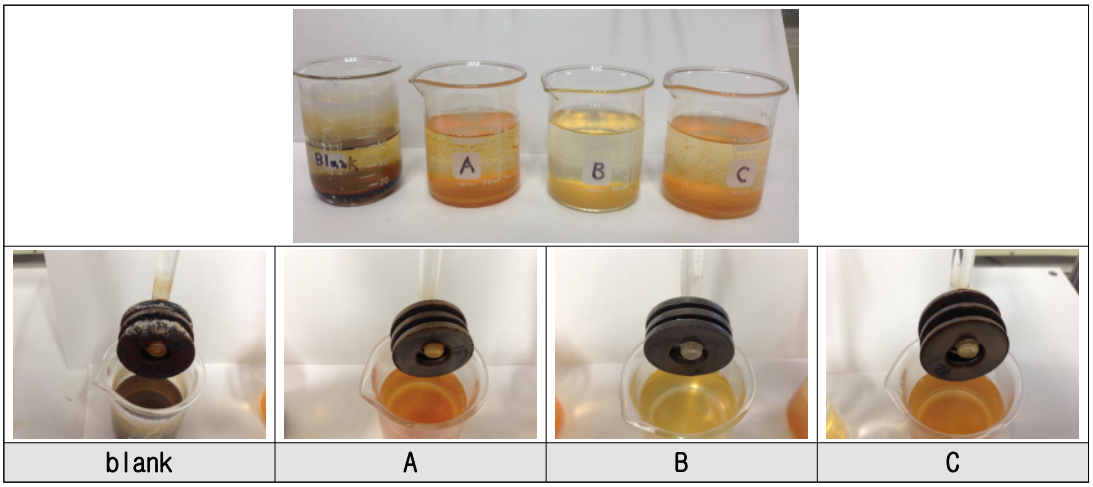
단위: mg/kg

항목 / 구분	납 (Pb)	비소 (As)	카드뮴 (Cd)	수은 (Hg)	크롬 (Cr)	구리 (Cu)	니켈 (Ni)	아연 (Zn)
KZ-STR-10	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	7	383
KZ-STR-11-2	불검출	불검출	불검출	불검출	17	불검출	9	375
KZ-STR-12	불검출	불검출	불검출	불검출	20	불검출	9	342
STR-15	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출
KZ-STR-16	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출
STR-18	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출	불검출
비고	* 납(Pb), 비소(As), 니켈(Ni) : 불검출 (검출한계 1) * 카드뮴(Cd), 수은(Hg) : 불검출 (검출한계 0.02) * 크롬(Cr), 구리(Cu), 아연(Zn) : 불검출 (검출한계 5)							

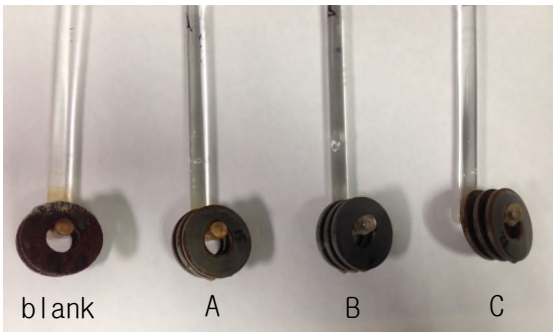
② 강재 부식성 평가

강재 시험편을 수용성 부식억제제에 5분간 침지 시킨 뒤에 상온에서 24시간 건조시킨다. 탈이온수에 NaCl을 무게분율로 10% 농도로 조제한 용액에 시험시료를 침지 및 건조를 반복하여, 부식성 평가를 실시한다 [침지 10분, 건조 50분을 1cycle로 168cycles].

강재 부식성 시험 후 용액 및 시험편의 상태는 <그림 120>~<그림 121>과 같다.



<그림 120> 강재 부식성 평가 (시험 후 강재 시험편 및 용액)



			
blank	A	B	C

<그림 121> 강재 부식성 평가 시험 직후 시험편의 상태

강재 부식성 시험 후 무게 감량비는 <표 87>과 같다.

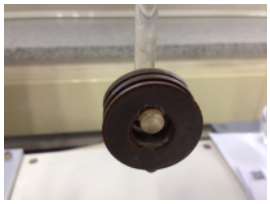
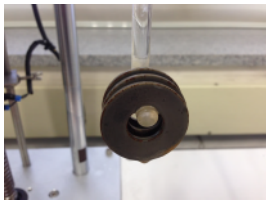
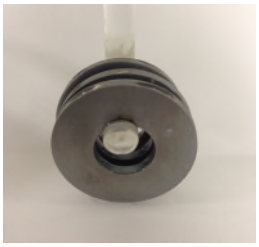
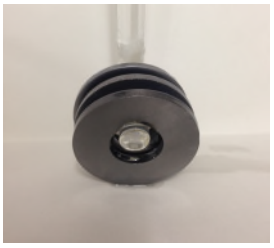
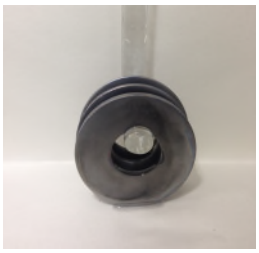
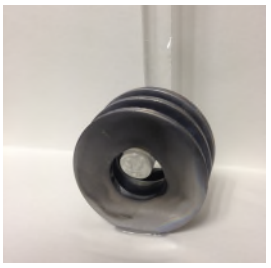
<표 87> 강재 부식성 평가 (단위 면적 당 무게 감량)

시료		면적 (㎠)	시험전 (mg)	168사이클후 (mg)	감량 (mg)	단위면적당 무게감량 (mg/㎠)	평균 (mg/㎠)	염화나트륨 대비감량비 (%)
blank	S1	20.561	18034.8	17847.5	187.30	9.110	8.81	-
	S2	20.549	18130.4	17957.8	172.60	8.400		
	S3	20.556	18176.0	17992.4	183.60	8.932		
A	S1	20.533	18225.5	18213.5	12.00	0.584	0.4822	5
	S2	20.530	18291.3	18282.5	8.80	0.429		
	S3	20.526	18184.9	18176.0	8.90	0.434		
B	S1	20.514	18177.0	18175.0	2.00	0.097	0.1088	1
	S2	20.549	18132.8	18130.1	2.70	0.131		
	S3	20.526	18154.7	18152.7	2.00	0.097		
C	S1	20.518	18173.0	18168.7	4.30	0.210	0.2096	2
	S2	20.518	18270.9	18266.7	4.20	0.205		
	S3	20.511	17924.7	17920.3	4.40	0.215		

강재 시험편은 부식성 시험한 결과, 육안으로 관찰한 결과 현저한 녹 발생이 없었으며, 또한 세가지 수용성 부식억제제의 염화나트륨 대비 감량비는 5% 이하로 얻어져 만족한 결과가 도출되었다.

③ 5%, 10% NaCl 침지 시험 (4주)

수용성 부식억제제에 시험편을 5분간 침지시키고 상온에서 24시간 건조시킨다. 탈이온수에 NaCl 을 무게 분율로 첨가하여 5%, 10% NaCl 용액을 만든 후, 시험편을 침지 시킨다. 4주 후, 강재 표면의 부식 여부를 육안 관찰하였다 (4주 후, 육안으로 관찰된 녹이 없어야 한다). NaCl 침지 시험 결과는 <그림 122>와 같다.

구분	5% 4주 후	10% 4주 후	육안판정
Blank			적녹발생
A			녹발생없음
B			녹발생없음
C			녹발생없음

<그림 122> 5%, 10% 염수 침지 시험 결과

4주 동안 5%, 10% NaCl 침지 시험 진행 결과, 세 가지 수용성 부식 억제제 모두 외관상 녹발생이 일어나지 않았다.

④ 수용성 부식억제제 피막 항온항습시험 (2주, 4주)

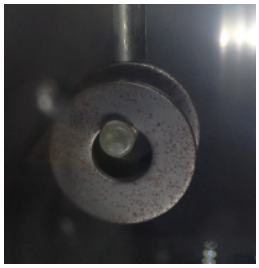
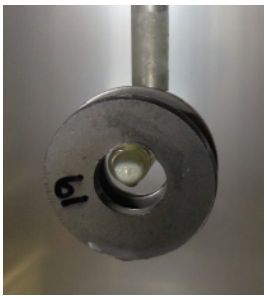
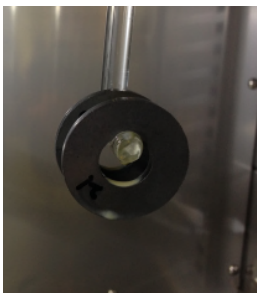
수용성 부식억제제에 강재 부식성 시험편을 5분 침지 후, 24시간 상온에서 건조한 다음, 35℃, 95% R.H. 로 유지되고 있는 항온 항습기에 4주간 넣은 후, 시험편 표면의 녹발생 유무를 육안 관찰하였다 (4주 후, 육안으로 관찰된 녹이 없어야 한다). 또한, 이에 따른 무게감량도 측정되었다.

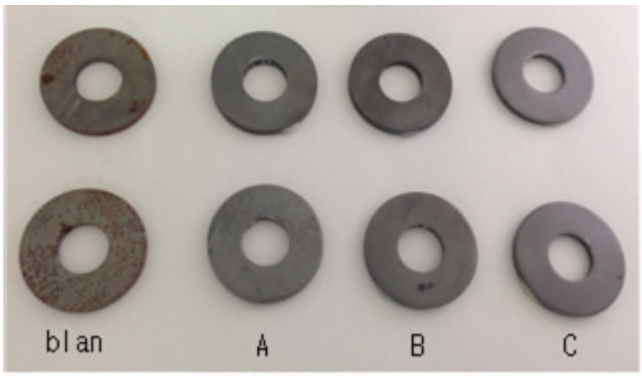
수용성 부식억제제의 피막 항온항습시험결과는 <표 88> 및 <그림 123>과 같다.

<표 88> 항온항습 시험 후 무게감량 (4주 후)

시료		시험전 (mg)	4주 후 (mg)	감량 (mg)	평균 (mg)	미처리 시편대비 감량비 (%)
blank	S1	18084.8	18070.3	14.50	15.55	-
	S2	18284.4	18267.8	16.60		
A	S1	18179.5	18179.2	0.30	0.45	3
	S2	17960.9	17960.3	0.60		
B	S1	18219.9	18219.8	0.10	0.20	1
	S2	18048.5	18048.2	0.30		
C	S1	18161.7	18161.5	0.20	0.15	1
	S2	17884.9	17884.8	0.10		

4주 동안 진행한 항온항습 시험(35℃, 95% R.H.)에서 강재 시험편은 녹발생이 없었으며, 무게 감량비는 모두 5% 이하의 목표치에 만족하는 결과를 얻었다.

구분	2주후	4주후	육안판정
Blank			적녹발생
A			부식발생없음
B			부식발생없음
C			부식발생없음



<그림 123> 항온항습 시험 후 시편 상태 (2주, 4주)

수용성 부식억제제는 기본적으로 환경에 친화적인 요소가 필요하다. 유해성 평가 결과 만족하는 수용성 부식억제제를 개발하여, 유해성 결과에 만족함을 확인하였다. 수용성 부식억제제가 도장이 없는 강교량에 적용되기 위해서는 환경적인 영향에 대한 평가가 필수적이다. 이를 위하여 우리나라 대기의 변화를 반영한 건조 습윤 조건 반복의 강재 부식성 시험을 실시하였으며, 만족한 결과를 얻었음을 확인할 수 있었다. 내후성 강교량의 부식을 촉진할 수 있는 NaCl에 대한 영향을 평가하는 방법으로 실시한 5%, 10% 의 NaCl 침지 시험 결과를 통하여 수용성 부식억제제의 성능을 확인할 수 있었다. 특히 여름철 부식이 촉진될 수 있음을 고려하여 35℃, 95% R.H.의 항온 항습 조건에서 시험한 결과도 강재의 부식이 지연됨을 확인할 수 있었다.

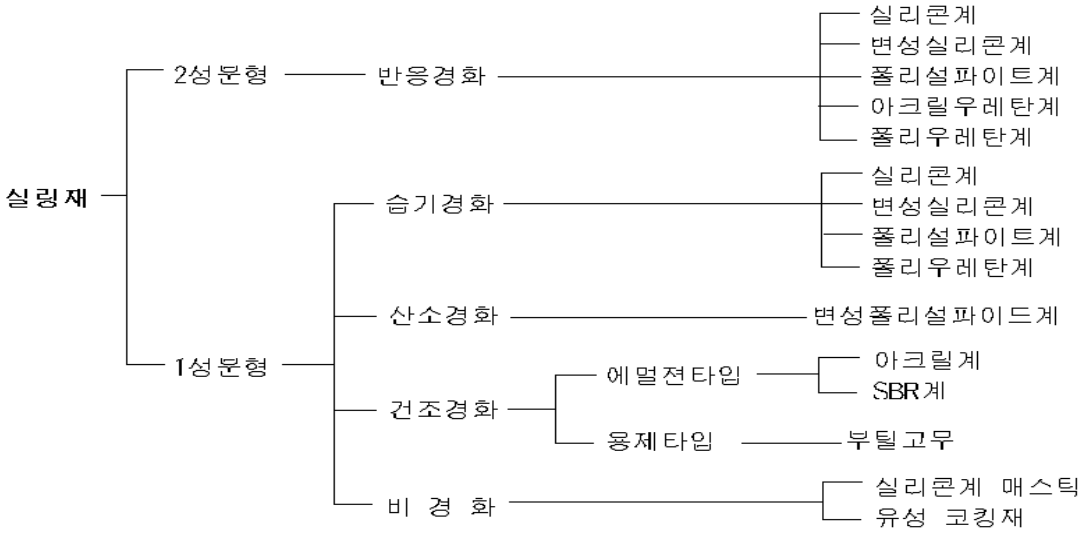
6. 희생양극 실링재 개발

가. 실링재 개요

실링재란 시일(Seal)하는 재료를 의미하며, 시일이란 “봉인하다“, “밀봉하다“를 의미한다. 특히 실링재는 건축자재의 수축·팽창율을 고려하여 설계된 죠인트(줄눈)에 충전하여 수밀, 기밀상태를 유지해야 하므로 탄성을 가져야 하며, 접착부재의 신축, 진동에 장시간 견딜수 있는 내구성과 접착성을 져야한다. 반면, 코킹재란 단순히 틈새를 충전하는 재료를 의미하며, 어쩔 수 없이 생기는 틈새를 대상으로 방수층을 기밀하게 하는 충전재로 아스팔트계와 유성 코킹재가 있다.

코킹재와 실링재는 협의의 의미는 서로 다르나, 용도가 유사하므로 광의의 의미로는 양자를 포함하여 일반적으로 실링재로 총칭하고 있다.

Sealing재는 줄눈의 틈새와 접합부에 채워 수밀성 및 기밀성이 확보되도록 사용하는 재료로서 Sealant 또는 Seal재라고도 하나 KS규정에서는 실링재라고 한다. 각종 접합부나 갈라진틈에 대한 수밀, 기밀을 유지하기 위하여 충전되는 물질을 일반적으로 실링재라 말하며, 어느정도강도 및 탄성을 가지고 부재를 고정시켜 건축물이나 구조물의 내구성을 증진시기는 목적으로 사용하며, 실링재의 일반적인 분류는 <그림 124>와 같다.



<그림 124> 실링재의 일반적인 분류

실링재별 특징을 살펴보면 다음과 같다.

(1) 실리콘계 실링재

실리콘(올가노 폴리실록산)을 주성분으로 한 실링재로 1성분형과 2성분형은 공기중의 수분과 반응하여 표면으로부터 경화는 습기 경화형으로 고 모듈러스형(초산형, 옥심형, 알콕시형)과 저 모듈러스형(아미드계, 아민옥심형, 아민형)이 있다. 2성분형은 기재의 주성분인 실리콘이 경화재의 촉매와 반응하여 경화하는 반응 경화형이다.

(2) 실리콘계 매스틱

실리콘을 주성분으로 한 실링재로 1성분형과 3성분형이 있다. 실리콘계 실링재와 같은 경화구조로 고무상의 피막을 형성하나, 내부는 경화하지 않는 비 경화형으로 프라이머를 사용하지 않고 각종 피착체에 점착한다.

(3) 변성실리콘계 실링재

변성실리콘(오르가노실록산을 가진 유기폴리머)을 주성분으로 하는 실링재로 1성분형과 2성분형이 있다. 1성분형은 공기중의 수분과 반응하여 표면으로부터 경화하는 습기 경화형으로 고 모듈러스와 저 모듈러스형이 있다. 2성분형은 기재의 주성분인 변성 실리콘이 경화재와 반응하여 경화하는 반응 경화형이다.

(4) 폴리설파이드계 실링재

폴리설파이드를 주성분으로 하는 실링재로 1성분형과 2성분형이 있다. 1성분형은 공기중의 수분과 반응하여 표면으로부터 경화하는 습기 경화형이며, 2성분형은 기재의 주성분인 폴리설파이드가 경화재와 반응하여 경화하는 반응 경화형이다.

(5) 아크릴 우레탄계 실링재

아크릴 우레탄(폴리우레탄의 일부를 아크릴로 치환한 폴리머)을 주성분으로 하는 실링재로 2성분형이다. 기재의 우레탄 프레 폴리머와 주성분인 활성기를 가진 아크릴 오리고마가 반응하여 경화하는 반응 경화형이다.

(6) 폴리우레탄계 실링재

폴리우레탄을 주성분으로 한 실링재가 1성분형과 2성분형이 있다. 1성분형은 공기중의 수분과 반응하여 표면으로부터 경화하는 습기 경화형으로, 고 모듈러스와 저 모듈러스형이 있다. 2성분형은 기재의 이소시아네이트와 경화재의 주성분인 활성기를 가진 폴리올과 반응하여 경화하는 반응 경화형이다.

(7) 변성 폴리설파이드계 실링재

변성 폴리설파이드를 주성분으로 한 실링재로 1성분형이다. 공기중의 산소와 반응하여 표면으로부터 경화하는 산소 경화형이다.

(8) 아크릴계 실링재

아크릴 수지를 주성분으로 하는 실링재로 1성분형의 에멀젼 타입이 있다. 함수 수분이 증발하면서 표면으로부터 경화하는 건조 경화형으로 경화하면 물에는 녹지 않는 불용성을 가진다. 통상 20～30%의 체적수축이 있다.

(9) SBR계 실링재

스티렌 부타디엔고무(SBR)를 주성분으로 하는 실링재로 1성분형의 라텍스 타입이 있다. 함유수분이 증발하면서 경화하는 건조 경화형으로 경화하여도 용제에는 용해된다. 통상 15～25%의 체적수축이 있다.

(10) 유성 코킹재

천연 또는 합성의 건조유, 수지를 주성분으로 하는 실링재로 1성분형이다. 표면은 공기중의 산소와 반응하여 피막을 형성하나, 내부는 경화하지 않은 비 경화형으로 프라이머가 없어도 각종 피착체에 점착할 수 있다.

(11) 기타 보조재료

(가) 백업재

백업재는 합성수지 또는 합성고무 등으로 만들어지는 독립 기포체로 적정한 유연성을 가지는 것이 좋다. 형상은 각형(角形), 둥근형으로 접착제가 있는 것과 없는 것이 있으며, 접착제가 있는 경우에는 줄눈 폭보다 약간 작은 것으로 하고, 반대로 접착제가 없는 것은 줄눈 폭보다 큰 것으로 한다. 실링재가 줄눈 바닥과 측벽에 붙는 3면접착을 피하기 위하여 백업재가 사용되므로 가능한 한 실링재와 강력하게 접착되는 백업재는 사용하지 않는 것이 좋다.

(나) 본드 브레이커

본드 브레이커는 줄눈 깊이가 얕고, 백업재를 사용하면 소정의 실링 두께를 확보할 수 없을 때 사용되어지며, 일반적으로 폴리에티렌 테입이나 실리콘 처리 테입이 사용된다.

(다) 프라이머

실링재의 접착을 향상시키기 위하여 일반적으로 프라이머를 피착체에 도포한다. 프라이머에 함유되어 있는 용제가 피착체의 표면에 영향을 미치는 경우에는 도포하지 않기도 하나, 실링재 생산업체와 상담하여 결정한다. 프라이머의 역활은 피착체와 접착성 확보 이외에도 다음과 같은 역활이 있다.

표면강도가 약한 피착체의 표면강도 증진

① 다공질 재료의 표면을 피복하여 접착면적을 확대하고, 내부로 부터의 물, 알칼리 등의 침출을 방지

② 피착체로 부터의 가소제의 이행을 방지 프라이머의 종류에는 실란계, 우레탄계, 합성고무계 및 합성 수지계가 있으나, 피착체의 종류에 따라 용도가 달라지므로 주의하여 선정하여야 한다.

(라) 마스킹 테입

시공 중 주변을 더럽힐 염려가 있으므로 사용되는 테입을 일반적으로 종이 테입과 비닐 테입이 사용된다.

이상에서 살펴본 실링재의 종류별 특성은 <표 89>와 같다.

<표 89> 실링재의 종류별 특성

구 분			개 요	장 점	단 점	비 고
실리콘계	초산형		부착력이 강하고 유리고정 및 접착재로 사용한다.	• 건조시간 빠름 • 강한부착력, 단가 저렴	• 식초냄새,내화학성 낮음 • 알칼리성 마감재에 불가	
	비초산형	알콜계	Structural Glazing공사 등 구조적 강도가 필요한 경우 사용하는 2액형 실란트	• 넓은 온도범위 시공가능 • 초산형 보다 냄새적음 • 가장 널리 사용	• 단가가 높음 • 실란트 위 도장불가 • 석재에 사용시 석재오염 • 경화속도 느림	
		옥심계	공기중의 수분과 반응하여 고무형으로 경화			
변성 실리콘계			유기 Polymer를 주성분으로 실 리콘과 우레탄의 장점을 가지며석재 조인트 실링재로 널리 쓰 이는 2액형 실란트	• 내후성, 내구성 우수 • 석재(화강암)의 오염성 거의 없음 • 표면 코팅이 가능	• 2액형으로 혼합이 필요 • 지정된 Primer 꼭 사용	

폴리 우레탄계	무용제 실란트로써 가격 저렴, 중간적인 성능을 요구하는 분야에 널리 이용된다.	• 가격,성능면에서 경제적 • 복원력 우수 • 내구성,수밀성 우수	• 2액형으로 혼합 필요 • 백색, 담색은 변색가능 • 지정된 Primer 사용	
폴리 설파이드계	Curtain-Wall의 Working Joint에 적용, Polysulfide Polymer가 주성분인 2액형 실란트	• 내수성, 내약품성 우수 • 석재(화강암,대리석)의 오염성 거의 없음 • 수밀성이 아주 우수	• 상온에서 시공(5℃이상) • 냄새가 약간 있음 • 실리콘계에 비해 복원력 및 내후성이 떨어짐	계절별 경화제 다름,프라이머 사용시 사전 부착시험 실시
수성 아크릴계	아크릴 에멀죤 수지가 주성분인 자연건조형 1액형 실란트로 함 유수분이 증발 또는 접착면에 흡수되면서 경화	• 수용성으로 작업성 용이 • 가격 저렴 • 도장 가능	• 동계공사시 동결주의 • 경화시까지 수분주의 • 약15~20% 수축생기므로 조인트 설계시 고려	

나. 실링재 사용 범위 및 열화 요인

실링재의 너비와 깊이 허용 규격(ASTM 기준)은 <표 90>과 같고, 실링재의 열화 요인은 <표 91>과 같이 조사된 바 있다.

<표 90> 실링재의 너비와 깊이 허용 규격

구 분	너비(㎜)	깊이(㎜)
다공성 피착재(콘크리트, 벽돌,석재 등)	6 ~ 13	동일하게 적용
	13 ~ 25	너비의1/2 적용(6 ~ 13㎜)
	25 ~ 50	13㎜보다 작게
비 다공성 피착재 (금속, 유리 등)	6 ~ 13	6㎜
	13 ~ 25	너비의 1/2 이하, 최대 9㎜
	25 ~ 50	최대 9㎜까지 적용

<표 91> 실링재의 열화요인

화학적인 열화요인 (기상조건으로부터의 요인)	집중호우·강풍의 상승작용 - 배수구의 배수능력의 문제와 풍압력에 의한 물의 역류 등에 의한 누수사고 열에 의한 물성저하 자외선 열화학성분에 의한 열화
물리적인 열화요인 (바탕으로부터의 요인)	조인트의 움직임에 의한 열화 - 온도변화에 따른 신축, 지진시 층간변형에 수반한 부재의 변위 풍압력에 의한 부재의 변형, 부재의 함수율에 따른 신축 반복되는 피로, 바탕의 재질에 기인하는 접착 저해 등

다. 실링재 성능평가

실링재의 성능평가 항목 및 결과는 <그림 125>와 같다.

시험항목			측정방법	목표치	시험결과
슬럼프 (mm)		가로	KS F 2621	3이하	0
		세로			
탄원복원성			KS F 2621	70이상	93
인장특성	줄눈 나비의 신장률		KS F 2621	200(M_{100})	200
	인장응력 N/mm^2	23℃	KS F 2621	0.4초과	0.7
		-20℃	KS F 2621	0.6초과	0.8
파괴시 신장률 %		23℃	KS F 2621	200(%)	264
		-20℃			220
일정 신장 하에서 접착성			KS F 2621	파괴되어서는 안된다	파괴않됨
압축 가열,인장 냉각 후의 접착성			KS F 2621	파괴되어서는 안된다	파괴않됨
확대, 축소 반복 후의 접착성			KS F 2621	파괴되어서는 안된다	파괴않됨
수중 침적 후의 일정신장 하에서의 접착성			KS F 2621	파괴되어서는 안된다	파괴않됨
수중 침적 후의 접착성 파괴 시의 신장률 %			KS F 2621	200(%)	243
부피손실 %			KS F 2621	10 이하	4

<그림 125> 실링재 성능 평가 항목 및 결과

각 항목별 시험 평가방법은 아래와 같다.

(1) 슬럼프 시험 평가

(가) 시험 기구는 다음과 같다.

홈모양 용기 알루미늄합금(KS D 6701에 규정하는 것 또는 이것에 KS D 8301에서 규정하는 황산 양극 처리 피막을 한 것)또는 내식성 금속으로 만들어진 그림 1과 같은 홈모양 용기로, 길이는 150±0.2 mm로 하고, 양 끝이 열려 있으며, 아랫면의 한쪽이 50±0.5mm 정도로 길이가 길고, 다음에 나타낸 내측 단면 치수의 어느 것을 만족하는 것으로 한다.

○ 나비 10±0.2mm · 깊이 10±0.2mm

○ 나비 20±0.2mm · 깊이 10±0.2mm

(나) 시험체의 준비 : 각각의 홈모양 용기(잘 세척하여 건조된 것을 사용한다)의 안쪽 바닥에 폴리에틸렌제 시트 1편을 깔고 꺾어서 바깥쪽에서 고정한다. 홈모양 용기의 안쪽에 미리 23±2℃로 24시간 이상 둔 시료를 채워 넣는다. 시료를 채워 넣을 때에는 다음과 같은 점에 주의한다.

○ 공기가 섞여 들어가는 것을 막는다.

○ 시료를 홈모양 용기의 안쪽면에 밀어넣듯이 충전한다.

○ 시료의 표면을 홈모양 용기의 윗면 및 양 끝과 동일하게 되도록 평활하게 한다.

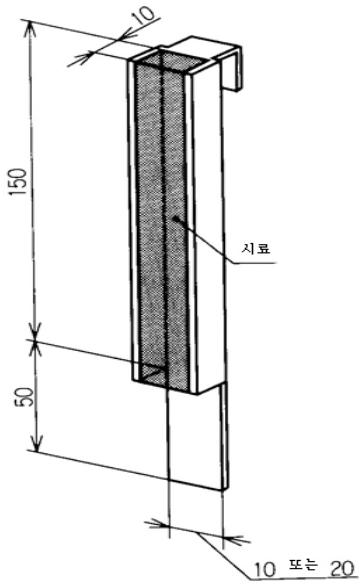
(다) 시험 방법

시험은 5℃, 50℃ 및 70℃ 또는 이 중 어떤 온도에서도 가능하다. 온도별로 슬럼프(세로) 및 슬럼프(가로) 또는 이 중 어떤 조건에 대하여 시험한다.

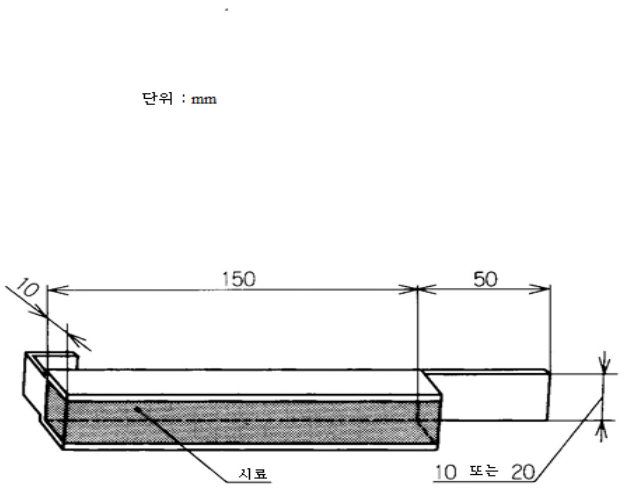
슬럼프(세로)시험체 제작 후 즉시, 시험체를 <그림 126>에 나타낸 것처럼 수직으로 매달아, 시험 온도에 24시간 놓아둔다. 각 시험체의 시료가 홈모양 용기의 홈부분 하단부터 흘러내린 앞 끝까지의 거리를 자로 측정한다.

슬럼프(가로)시험체 제작 후 즉시, 시험체를 <그림 127>에 나타낸 것처럼 수평으로 하여 시험 온도에 24시간 놓아둔다. 각 시험체의 시료가 홈모양 용기의 끝부로부터 수평 방향으로 삐쳐나온 거리를 자로 측정한다.

슬럼프(mm)를 정수값으로 끝맺음한 평균값으로 표시한다.



<그림 126> 슬럼프(세로)



<그림 127> 슬럼프(가로)

(2) 탄성복원성 시험 평가

(가) 시험 기구는 다음에 따른다.

○ 홈모양 피착체 알루미늄합금(KS D 6759에 규정하는 것, 또는 이것에 KS D 8301에서 규정하는 황산 양극 처리 피막을 한 것)으로 만들어진 그림 3과 같은

홈모양 피착체로서 단면 모양 12×12mm, 두께 2mm, 길이 70mm인 것. 홈모양 피착체는 메틸에틸케톤(MEK) 등으로 세척하고, 깨끗한 면포 등으로 닦아낸다.

○ 시험체 제작용 스페이서(스페이서의 재질이 시료와 접착하기 쉬운 경우에는 표면을 이형 처리한다) 치수 12×12×10mm로, 실링재가 접착되지 않는 것.

○ 변형 유지용 스페이서 다음과 같다

- 신장용 스페이서 시험체를 표 92(a)에 나타내는 초기의 줄눈 나비의 125%, 160% 및 200%로 신장하여 유지할 수 있는 것.
- 전단 변형용 스페이서 시험체를 표 92 (b)에 나타내는 줄눈 나비의 30%의 전단 변형을 길이 방향에 더하여 유지할 수 있는 것.

신장률 (I1/I0)%	신장시의 줄눈 나비 (I1) mm
125	15.0
160	19.2
200	24.0

※ 초기 줄눈 나비 12.0㎜

(a)

전단 변형률 (Is/I0) %	전단 변형량 (Is) mm
30	3.6

※ 초기 줄눈 나비 12.0㎜

(b)

<표 92> 신장률 및 신장시의 줄눈 나비

○ 이형재 시험체 제작에 사용하는 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE)

○ 유리판 탤크(활석) 가루로 표면 처리한 것.

○ 버니어 캘리퍼스 최소 단위 0.1mm까지 측정 가능한 것.

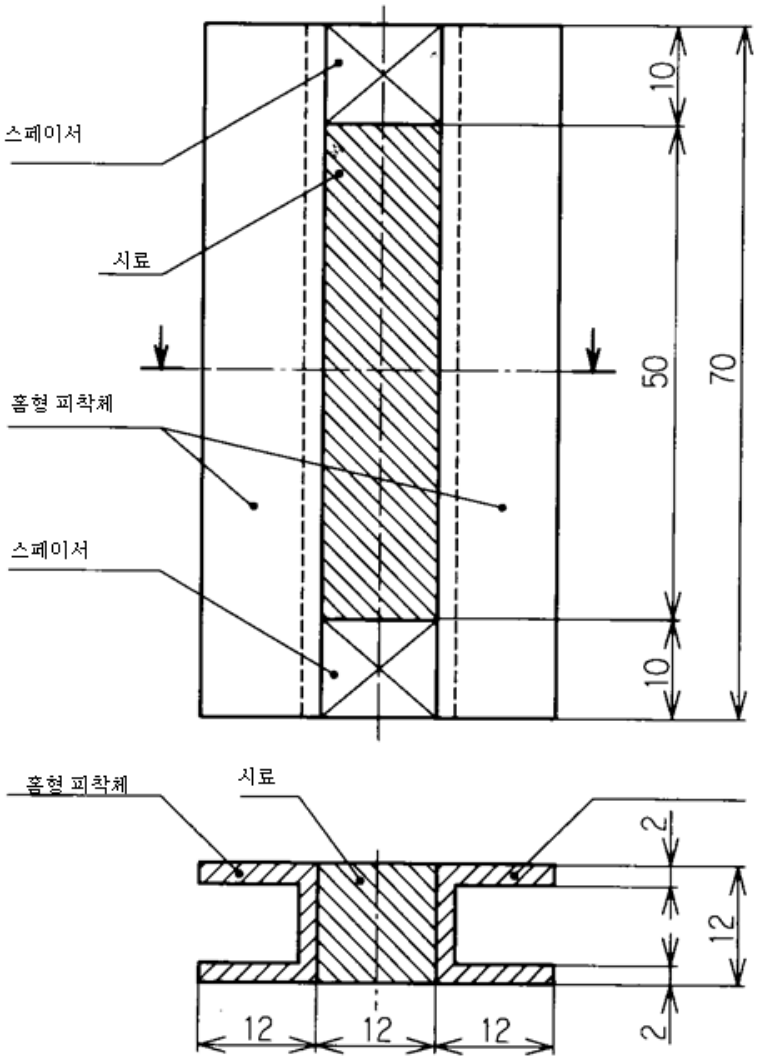
○ 인장 시험기 인장 속도를 5~6mm/min으로 조절할 수 있는 것.

○ 공기 순환식 항온기 온도를 70±2 ℃로 조절할 수 있는 것.

○ 수조에 시험체를 완전히 담글 수 있는 것

(나) 시험체 준비

줄눈 나비의 신장 또는 전단 변형 구분별로 3개의 시험체를 준비한다. <그림 128>에 나타낸 것과 같이 각 시험체에 대하여 2개의 홈모양 피착체와 2개의 시험체 제작용 스페이서로, (12±0.3)×(12±0.3)×(50±0.6)mm의 공간을 만들고 이형재 위에 놓아둔다. 미리 23±2℃에 24시간 이상 놓아둔 시료를 시험체 제작용 스페이서와 홈모양 피착체의 공간에 충전한다.



<그림 128> 탄성 복원성 시험체

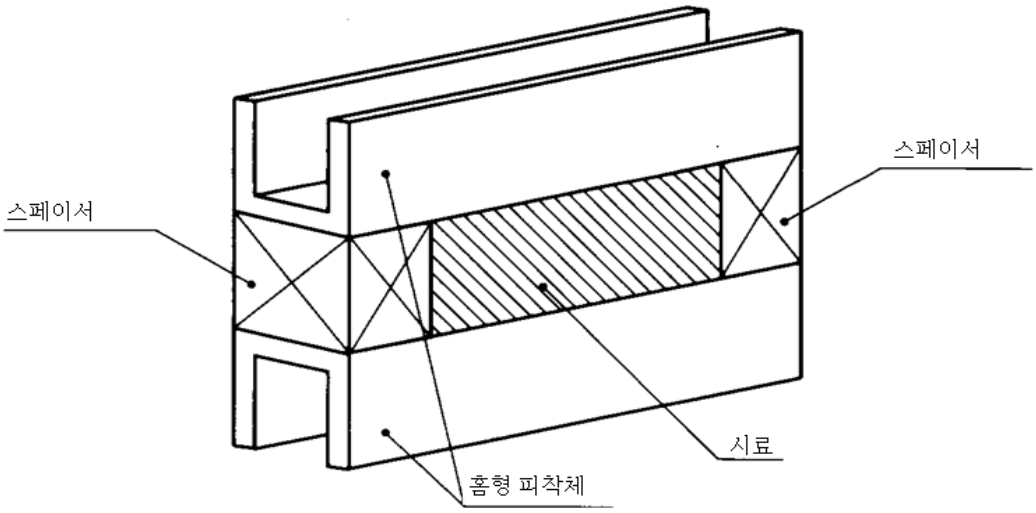
시료를 충전할 때에는 다음과 같은 점에 주의한다.

○ 공기가 섞여 들어가는 것을 피한다.

○ 시료를 피착면에 밀어 넣듯이 충전한다.

○ 시료를 홈모양 피착체 및 시험체 제작용 스페이서의 윗면과 동일하게 되도록 평활하게 고른다.

아래 <그림 129>에 나타낸 것과 같이 시험체를 놓고, 시료가 경화 또는 건조하기 쉽도록 이형재를 가능한 한 빨리 제거한다. 시험체 제작용 스페이서는 설치한 그대로 둔다.



<그림 129> 경화 양생 중의 시험체 설치 방법

시험체 양생 인수·인도 당사자간의 협정에 의하여 시험체를 A양생 또는 B양생의 어느 조건에 따라서 양생한다. 양생 후, 시험체를 23±2℃·(50±5)%RH 조건에 24시간 이상 놓아둔다.

A양생 시험체를 23±2℃·(50±5)%RH 조건에 28일간 놓아둔다.

B양생(B양생은 열과 물의 영향을 알아보기 위한 조건이며, 실링재의 내구성을 평가하기 위한 것은 아니다) A양생에 따라 양생한 다음, 다음에 나타내는 사이클을 3회 반복한다. 이 사이클을 (3), (4), (1), (2)의 순서로 실시하여도 좋다.

○ 70±2℃에 3일간 놓아둔다.

○ 23±2℃의 청정한 물 속에 1일간 놓아둔다.

○ 70±2℃에 2일간 놓아둔다.

○ 23±2℃의 청정한 물 속에 1일간 놓아둔다.

(다) 시험 방법

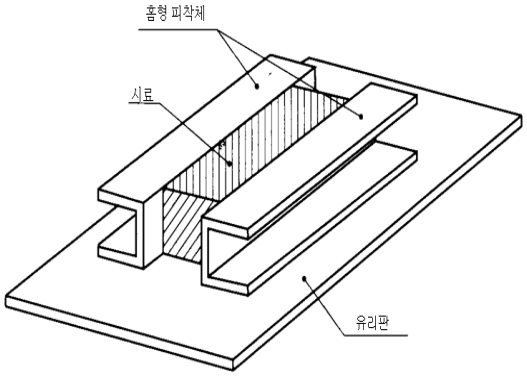
시험은 23±2℃·(50±5)%RH의 조건에서 실시한다.

시험체로부터 시험체 제작용 스페이서를 빼내고, 초기의 줄눈 나비(l0)를 시험체 양끝부분에서 버니어캘리퍼스를 이용하여 측정한다. 시험체를 인장 시험기에 설치하고 5~6mm/min의 속도로 줄눈 나비가 초기 줄눈 나비의 125%, 160% 또는 200%로 될 때까지 신장하고, 신장시의 줄눈 나비를 l1로 한다.

전단 변형의 경우에는 줄눈 나비를 변화시키지 않고 시험체를 시료의 길이 방향으

로 줄눈 나비의 30% 정도로 어긋나게 하여 이 때의 변형량을 ls로 한다. 시험체의 초기 줄눈 나비(l0)12.0mm에 대한 신장률 및 신장시의 줄눈 나비(l1)를 표 93 (a)에, 전단 변형률 및 전단 변형량(ls)을 표 93 (b)에 나타낸다.

신장용 또는 전단 변형용 스페이서를 이용하여 규정 신장시의 줄눈 나비 또는 전단 변형시의 변형량으로 24시간 유지한다. 신장용 또는 전단 변형용 스페이서를 빼내고 <그림 130>에 나타낸 것과 같이 시험체를 탤크 가루로 표면 처리한 유리판 위에 놓는다. 1시간 후, 복원시의 줄눈 나비(l2)또는 전단 변형량 (ls,2)을 시험체의 양쪽 끝부분에서 측정한다.



<그림 130> 측정시 시험체를 놓는 방법

탄성 복원성(%)을 3개의 시험체에 대하여 다음 식에 따라서 계산하고 정수값으로 끝맺음한 평균값으로 표시한다.

$$R_e = \frac{l_1 - l_2}{l_1 - l_0} \times 100 \quad \text{또는} \quad R_e = \frac{l_s - l_{s,2}}{l_s} \times 100$$

여기에서 Re : 탄성 복원성 (%)

○ 0 : 초기의 줄눈 나비 (mm)

○ 1 : 신장시의 줄눈 나비 (mm)

○ 2 : 복원시의 줄눈 나비 (mm)

○ s : 전단 변형시의 변형량 (mm)

○ s,2 : 복원시의 전단 변형량 (mm)

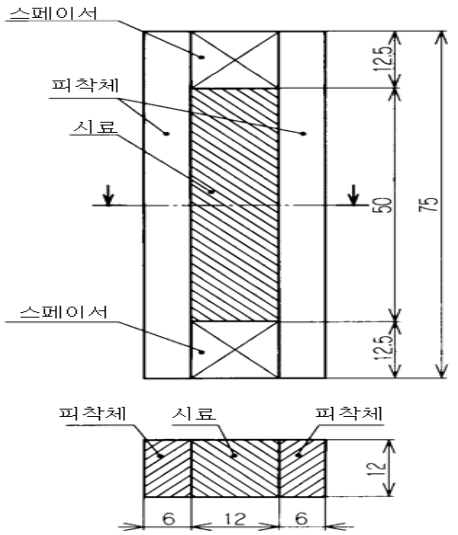
(3) 인장 특성 시험 평가

(가) 시험 기구

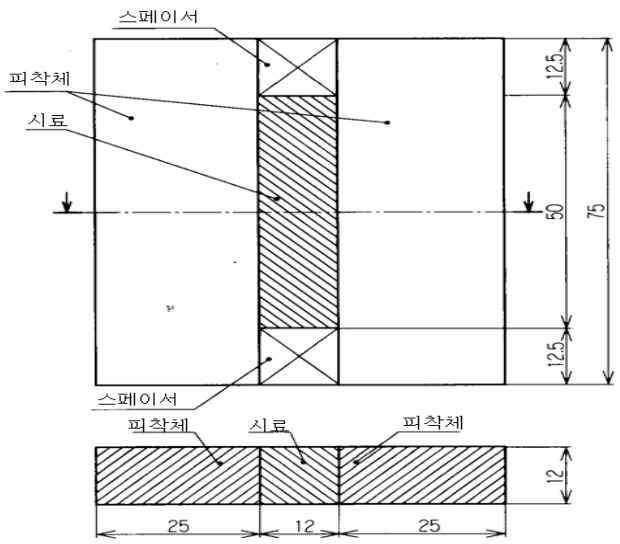
① 피착체 및 시험체

아래의 <그림 131>~<그림 132>에 나타내는 치수 · 모양의 알루미늄판, 모르타르판 및 유리판 또는 이 중 어떤 것을 피착체로 한다. 또한 피착체 에서 규정하는 시험체를 이용해도 좋다. 피착체는 다음에 나타내는 것과 같은 방법으로 피착면을 깨끗하게 한다 - 알루미늄판 메틸에틸케톤(MEK) 등으로 세척하고 깨끗한 면포 등으로 닦아낸다. 모르타르판 피착면을 연마지 등으로 연마하고, 부착된 분말 등은 브러시 등을 이용해서 제거한다. 유리판 메틸에틸케톤(MEK) 등으로 세척하고 깨끗한 면포 등으로 닦아낸다.

단위 : mm



<그림 131> 알루미늄 및 유리 시험체



<그림 132> 모르타르 시험체

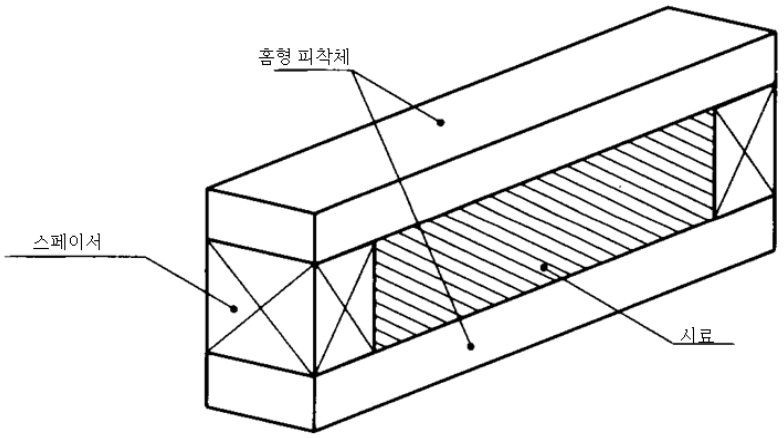
② 시험체 제작용 스페이서 12×12×12.5mm로 시료가 접착하지 않는 것.

③ 인장 시험기 위에서 규정한 것으로, 온도를 -20 ± 2 ℃로 조절할 수 있는 인장 시험용 항온기를 갖춘 것.

④ 저온 항온기 온도를 -20±2℃로 조절할 수 있는 것.

시험체 준비 시험에는 각 시험 온도별로 3개의 시험체를 준비한다. <그림 130> 및 <그림 131>에 나타낸 것처럼, 각 시험체는 2개의 피착체와 2개의 시험체 제작용 스페이서를 조합한 것으로 (12±0.3)×(12±0.3)× (50±0.6)mm의 공간을 만들어 이형

재 위에 놓는다. 필요에 따라서는 실링재 제조업자가 지정하는 프라이머를 사용한다. 미리 23±2℃에서 24시간 이상 놓아둔 시료를 피착체와 시험체 제작용 스페이서와의 공간에 충전한다. 시험체 제작용 스페이서를 부착한 채, 아래의 <그림 133>에 나타낸 것처럼 시험체를 놓고 시료가 경화 또는 건조하기 쉽게 이형재를 가능한 한 빨리 제거한다.



<그림 133> 경화 양생 중의 시험체 놓는 방법

(나) 시험 방법

시험은 23±2 ℃ 및 -20±2 ℃에서 실시한다. -20℃에서 시험을 할 경우에는 시험 전에 시험체를 -20± 2 ℃에 4 시간 이상 놓아둔다.

시험체로부터 시험체 제작용 스페이서를 떼어내고, 시험체를 인장 시험기에 부착하여, 5~6mm/min의 속도로 파괴할 때까지 인장하여 응력 · 변형 곡선을 기록한다.

일정 신장시의 인장 응력(N/㎟)을 소수점 이하 1자리까지 구하여 평균값으로 표시한다.

등급 12.5P 및 7.5의 경우에는 시험체의 변형량을 초기의 줄눈 나비로 나눈 파괴시의 신장(%)을 정수값으로 끝맺음하여 평균값으로 표시한다.

(4) 일정 신장하에서의 인장 접착성 시험

시험은 23±2 ℃ 및 -20±2 ℃에서 실시한다. -20 ℃에서 시험하는 경우에는 시험 전에 시험체를 -20±2 ℃에서 4 시간 이상 놓아둔다.

시험체로부터 시험체 제작용 스페이서를 떼고, 시험체를 인장 시험기에 부착하여, 5~6mm/min의 속도로 줄눈 나비가 초기 줄눈 나비의 125%, 160% 또는 200%가 될 때까지 신장한다. 신장용 스페이서를 이용하여 규정의 신장 나비에 24시간 유지한다. 전단 변형의 경우에는 줄눈 나비를 변화시키지 않은 채로 시험체를 시료의 길

이 방향으로 줄눈 나비의 30% 어긋나게 한다. 전단 변형용 스페이서를 이용하여, 규정의 전단 변형량에 24 시간 유지한다. 시험체의 초기 줄눈 나비(l0)12.0mm에 대한 신장률 및 신장시의 줄눈 나비(l1)를 <표 93> (a)에, 전단 변형률 및 전단 변형량(ls)를 <표 93> (b)에 나타낸다.

시험 종료 후, 신장용 또는 전단 변형용 스페이서를 부착한 채로 시료의 파괴 상황(접착 파괴 또는 응집 파괴)을 조사한다. -20℃의 시험에서는 시험체를 저온 항온기에서 꺼내어 서리가 녹은 다음 일정 신장하에서의 인장 접착성을 파괴 상황(접착 파괴 또는 응집 파괴)을 조사한다.

(5) 압축 가열 · 인장 냉각 후의 접착성 시험

(가) 시험 방법

확대 · 축소의 시험 속도는 5~6mm/min으로 하고, 확대 · 축소율은 초기 줄눈 나비의 ±12.5%, ±20% 또는 ±25%의 어떤 것으로 한다. 전단 변형의 경우에는 그 변형률을 시료 길이의 양 방향으로 줄눈 나비의 30%로 하고, 가열시는 냉각시의 반대 방향으로 한다.

양생 종료 후 시험체를 다음에 나타낸 확대 · 축소 사이클 또는 전단 변형 사이클을 실시한다.

○ 1주째 1일째 : 3시간에 걸쳐서 -20±2℃로 냉각. -20±2℃에서 규정 치수까지 확대 또는 전단 변형. -20±2℃에서 21시간 확대 또는 전단 변형을 유지한다.

○ 2일째 : 확대 또는 전단 변형 해제 후, 3시간에 걸쳐 70±2℃로 가열. 70±2℃에서 규정 치수까지 축소 또는 역방향 전단 변형. 70±2℃에서 21시간 축소 또는 전단 변형을 유지한다.

○ 3일째 : 축소 또는 전단 변형 해제 후, 1일째와 같다.

○ 4일째 : 2일째와 같다.

○ 5~7일째 : 축소 또는 전단 변형 해제 후, 23±2℃ · (50±5)%RH에 가만히 놓아둔다.

○ 2주째 상기의 사이클을 다시 한번 반복한다.

사이클 종료 후, 시료의 파괴 상황(접착 파괴 또는 응집 파괴)을 조사한다.

압축 가열 · 인장 냉각 후의 접착성을 파괴 상황(접착 파괴 또는 응집 파괴)으로 나타낸다.

(6) 확대 · 축소 반복 후의 접착성 시험

전양생 후, 70±2℃의 공기 순환식 항온기에서 14일간 가열한 후 23±2℃ · (50±5)%RH로 1일간 놓아둔다.

확대 · 축소 사이클 시험체로부터 시험체 제작용 스페이서를 떼어내고, 시험체를 시험기에 설치하여, 확대 · 축소 사이클을 실시한다. 시험 온도는 23±2 ℃, 사이클 수는 100 회, 속도는 1 mm/min으로서 확대 · 축소율은 ±12.5 % 또는 ±7.5 %로 한다.

사이클 종료 후, 시험체를 떼어내어 1시간 놓아둔 다음 시료의 파괴 상황(접착 파괴 또는 응집 파괴)을 조사한다.

파괴까지의 인장 사이클 종료 후의 시험체 및 양생 종료 후의 비교용 시험체를 파괴될 때까지 인장한다. 시험 온도는 23±2℃, 인장 속도는 5~6mm/min으로 한다.

확대 · 축소 반복 후의 접착성을 파괴의 상황(접착 파괴 또는 응집 파괴)으로 나타낸다.

(7) 수중 침적 후의 일정 신장하에서의 접착성 시험

침적 시험체를 23±2℃의 청정한 물속에 4일간 놓아둔다. 시험체를 물에서 꺼내어 23±2℃ · (50±5)% RH에서 1일간 놓아둔다.

줄눈 나비의 신장 또는 전단 변형 줄눈 나비의 신장 또는 전단 변형은 23±2℃에서 실시한다. 시험체 및 비교용 시험체로부터 시험체 제작용 스페이서를 떼어내고, 시험체 및 비교용 시험체를 인장 시험기에 부착하여 5~6 mm/min의 속도로 줄눈 나비가 초기 줄눈 나비의 160 % 또는 200 %가 될 때까지 신장한다. 신장용 스페이서를 이용하여 규정 신장시의 줄눈 나비로 24 시간 유지한다.

전단 변형의 경우에는 시험체를 시료의 길이 방향으로 줄눈 나비의 30 %로 어긋나게 한다. 전단 변형용 스페이서를 이용하여 규정 전단 변형량으로 24 시간 유지한다.

시험체의 초기 줄눈 나비(l0)12.0 mm에 대한 신장률 및 신장시의 줄눈 나비(l1)를 <표 93> (a)에, 전단 변형률 및 전단 변형량(ls)을 <표 93> (b)에 나타낸다.

a) 및 b)의 순서가 종료한 다음, 신장용 또는 전단 변형용 스페이서를 부착한 채로 시료의 파괴 상황(접착 파괴 또는 응집 파괴)을 조사한다.

수중 침적 후 일정 신장하에서의 접착성을 파괴 상황(접착 파괴 또는 응집 파괴)으로 나타낸다.

(8) 수중 침적 후의 접착성 시험

인장 시험은 23±2 ℃에서 실시한다. 시험체 및 비교용 시험체에서 시험체 제작용 스페이서를 떼어내고 시험체 및 비교용 시험체를 인장 시험기에 설치하여 5~6 mm/min의 속도로 시료가 파괴할 때까지 인장시켜 응력 · 변형 곡선을 기록한다.

시험체의 변형량을 초기 줄눈 나비로 나눈 파괴시의 신장(%)을 정수값으로 끝맺음한 평균값으로 나타낸다.

(9) 무게 및 부피 변화 시험

(가) 시험 기구

○ 내식성 금속제 링 : 내식성 금속으로 만든 바깥지름 약 34 mm, 안지름 약 30 mm, 높이 약 10 mm의 금속제 링으로, 링을 매달기 위한 훅(hook) 또는 고리를 부착한다.

○ 이형재 : 시험체의 제작에 사용하기 위한 물에 적신 종이 등

○ 항온 항습기 : 온도 및 습도를 23±2℃ · (50±5)% RH로 조절할 수 있는 것.

○ 공기 순환식 항온기 : 위에 규정한 것으로 약 30±5 회/h로 환기될 수 있는 것.

○ 저울 : 최소 단위가 10 mg까지 측정할 수 있는 것.

○ 비중 저울 : 최소 단위가 10 mg까지 측정할 수 있는 것.

○ 시험액 : 0.25 %(무게/무게) 이상의 저발포성 계면 활성제를 첨가해서 23±2 ℃의 물 또는 물에 용해될 가능성이 있는 시료의 경우에는 비점 99 ℃ · 밀도 0.7 g/mL의 이소옥탄(2, 2, 4-트리메틸펜탄)

(나) 시험 방법

시험에는 3개의 금속제 링을 준비한다.

금속제 링의 무게(m_1)를 대기 중에서 측정하고, 부피 측정을 위한 비중 저울로 시험액 속에서의 무게(m_2)를 측정한다. 링을 이형재 위에 놓고, 미리 23±2 ℃ · (50±5) %RH로 16 시간 이상 놓아두었던 시료를 충전한다.

위 a), b) 및 c)에서 나타낸 점에 주의하며, 다만 구형 용기를 금속제 링으로 읽으면 된다.

재빨리 이형재를 제거하고 대기 중에서의 시험체의 무게(m_3)및 시험액 중의 시험체의 무게(m_4)를 측정한다.

시험체의 무게를 측정한 다음, 시험체를 달아매고 다음의 조건에서 양생한다.

◯ (가) 23±2℃ · (50±5)%RH에 28일간 놓아둔다.

◯ (나) 70±2℃에 7일간 놓아둔다.

◯ (다) 23±2℃ · (50±5)%RH에 1일간 놓아둔다.

양생한 다음, 재빨리 대기 중에서의 시험체 무게(m_5)및 시험액 중의 시험체 무게(m_6)를 측정한다.

무게 변화(%)를 3개의 시험체에 대해서 다음 식에 의하여 계산하고 소수점 이하 1자리에서 끝맺음한 평균값을 나타낸다.

$$\Delta m = \frac{m_5 - m_3}{m_3 - m_1} \times 100$$

여기에서 Δm : 무게 변화(%)

m_1 : 시료를 채우기 전에 대기 중에서 측정한 금속제 링의 무게(g)

m_3 : 시험체 제작 직후에 대기 중에서 측정한 시험체의 무게(g)

m_5 : 양생 직후에 대기 중에서 측정한 시험체의 무게(g)

부피 변화(%)를 3개의 시험체에 대해 다음의 식에 따라 계산하고 소수점 이하 1자리에서 끝맺음한 평균값을 나타낸다.

$$\Delta V = \frac{(m_5 - m_6) - (m_3 - m_4)}{(m_3 - m_4) - (m_1 - m_2)} \times 100$$

여기에서 ΔV : 무게 변화(%)

m_2 : 시료를 채우기 전에 대기 중에서 측정한 금속제 링의 무게(g)

m_4 : 시험체 제작 직후에 시험액 중에서 측정한 시험체의 무게(g)

m_6 : 양생 직후에 시험액 중에서 측정한 시험체의 무게(g)

m_1, m_3 및 m_5 : 위의 무게변화와 같다.

라. 희생양극 실링재 개발 내용

타금속재료와 직접접촉시 두금속간의 표면에 수분이 있으면 두금속의 전위차에 의해 국부적으로 전류가 발생하는 경우가 있다. 전위차가 낮은 방향은 이온화로 용출된다.

내후성강의 경우 내후성강보다 전위가 높은 금속(동, 동합금,스테인레스, 크롬도금 등)과는 내후성강이 이온화되어 녹이 발생한다.

그러한 반응은 점차적으로 진행되어 안정녹 형성이 쉽지 않게 된다. 이로 인하여 내후성강은 직접적인 손상은 받지 않으나 아연도금볼트와 피스의 접합부일 경우에 문제가 생길 수 는 문제점을 보안하기 위하여 기존 실링재에 희생양극성능을 첨가하기 위하여 Zinc powder를 첨가하였다.

(1) Zinc powder

희생양극성능을 위해 첨가된 Zinc powder는 HALOX사의 SZP-391로 도장재의 하도로 주로 사용되며, <표 93>과 같은 물리적 특성을 갖는다.

<표 93> SZP-391의 물리적 특성

용융점(℃)	습도(%)	용융성	밀도	산도(pH)	평균입자크기(μm)
1540	1.1	0.02%	3.3	6.5-9.5	< 5

(2) 실링재 시험편 제작

<그림 134>과 같이 실링재에 homogenizer를 이용하여 Zinc Powder 를 3 wt %, 5 wt % 농도로 교반한 뒤 탈포한 다음 시험편을 제작하였고, 최종적으로 5 wt % 시험편으로 성능평가를 실시하였다.



homogenizer



탈포기



3 wt % zinc powder + 실링재



5 wt % zinc powder + 실링재

<그림 134> 실링재 시험편 제작

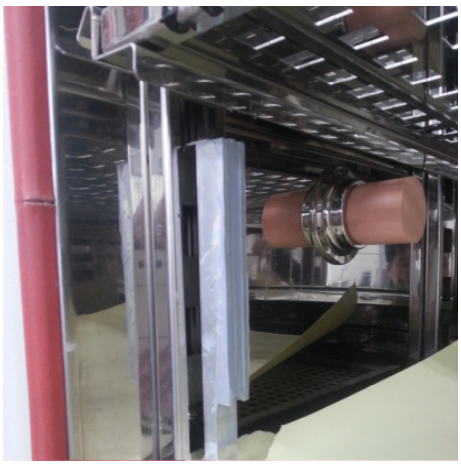
(3) 실링재 성능평가

개발된 희생양극 실링재는 <표 94>에서 보듯 일반 실링재의 성능평가 항목 모두를 만족시키는 것으로 확인되었다.

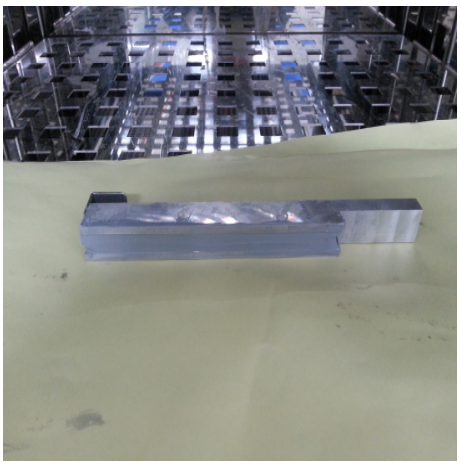
<표 94> 개발된 희생양극 실링재의 성능

시험명	요구 성능	희생양극 실링재 성능
슬럼프(가로, 세로)	3 이하	거의 없음
탄성 복원성	70 이상	약 93
인장특성-줄눈 나비의 신장률	200 (M_{100})	200 (M_{100})
인장특성-인장능력 N/mm^2 23℃	0.4 초과	약 0.7
인장특성-인장능력 N/mm^2 -20℃	0.6 초과	약 0.9
일정 신장 하에서 접착성	파괴되면 않됨	파괴되지 않음
압축 가열, 인장 냉각 후의 접착성	파괴되면 않됨	파괴되지 않음
수중 침적 후의 일정 신장 하에서 접착성	파괴되면 않됨	파괴되지 않음
부피 손실 %	10 이하	약 4

이와 관련된 실험 사진은 <그림 135> ~ <그림 140>과 같다.



슬럼프 세로



슬럼프 가로

<그림 135> 희생양극 실링재 슬럼프 테스트



<그림 136> 희생양극 실링재 탄성복원성 시험



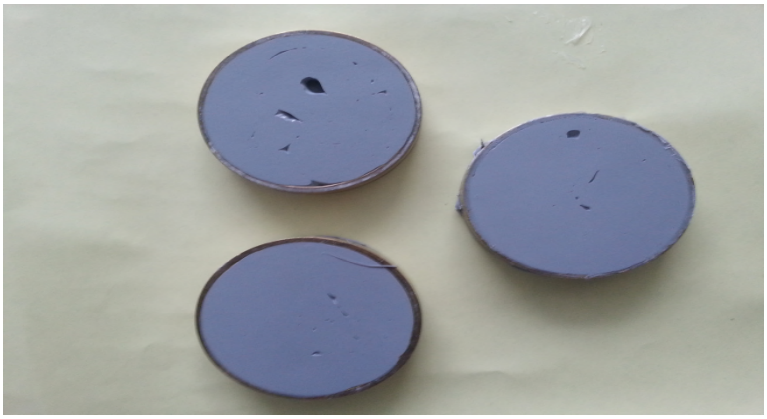
<그림 137> 인장특성 측정 시험



<그림 138> 압축 가열 인장 냉각 전처리 과정



<그림 139> 수중 침적 전처리



<그림 140> 부피 손실 시험편

7. Mock-up test

가. 시험체 사전 검토

(4) 내후성 강재의 성분 분석

본 연구에서 개발된 수용성 부식억제제와 기화성 부식억제제의 방식효과를 알아보기 위해 제작한 시험체에 사용된 내후성 강재의 3개 시편은 KS-D 1652 철 및 강의 스파크 방전 원자 방출 분광 분석 방법에 따라 OBLF 사의 ESS (<그림141> 스파크 방전 원자 방출 분광기, QSN-750)장비를 통해 분석되었다.



<그림 141> 내후성 강재 성분 분석

내후성 강재의 화학성분 분석 시험결과, 내후성 압연 강재의 조성은 <표 95>와 같고, 이는 KS D 3542 고내후성 압연 강재의 재질 조건을 만족한다.

<표 95> 시험체의 강재 조성

종류	화학성분 %							
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni
기준 (KS D 3542)	0.12 이하	0.25 ~ 0.75	0.60 이하	0.070 ~ 0.150	0.035 이하	0.25 ~ 0.55	0.30 ~ 1.25	0.65 이하
1 회	0.06	0.47	0.39	0.089	0.004	0.27	0.38	0.11
2 회	0.07	0.46	0.39	0.089	0.004	0.27	0.38	0.11
3 회	0.06	0.47	0.39	0.089	0.004	0.27	0.38	0.11

(5) 수용성 부식억제제 적용성 검토

(가) 수용성 부식억제제 피막 항온항습시험

① 내후성 강재 시험편의 준비

내후성 강재 시험편은 부드러운 모래를 사용하여 (552 ± 69) kPa 의 압력으로 블라스트 처리하였다. 에탄올을 사용하여 시험편을 세척한 뒤 <표 96>에 나타낸 바와 같이 시험편의 무게를 측정하였다.

<표 96> 항온항습 시험에 사용된 시험편의 무게

구분	코팅하지 않을 시험편 무게 (mg)	구분	부식억제제 코팅할 시험편 무게 (mg)
S1	340 314.0	S6	337 480.0
S2	338 281.0	S7	338 761.2
S3	339 638.3	S8	338 967.4
S4	339 711.7	S9	337 566.7
S5	340 281.8	S10	338 673.4

② 시험 방법

준비된 내후성 강재 시험편 중 5개의 시험편에 대해서는 아무런 처리를 하지 않았으며, 5개의 시험편은 부식억제제에 5분간 침지한 뒤 24시간 동안 건조를 진행하였으며, 시험방법은 <그림 142>와 같다.



<그림 142> 항온항습시험 방법

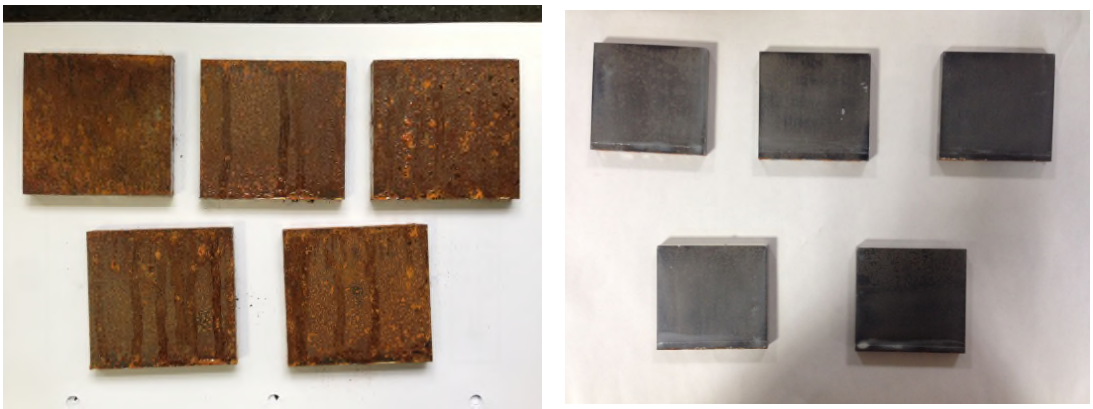
③ 시험 결과

항온항습 시험은 각각 2주와 4주에 걸쳐 진행되었으며, 그 결과는 <그림 143>-<그림 144>와 같다.



코팅하지 않은 시험편 코팅한 시험편

<그림 143> 항온항습시험 결과 (2주 후)



코팅하지 않은 시험편 코팅한 시험편

<그림 144> 항온항습시험 결과 (4주 후)

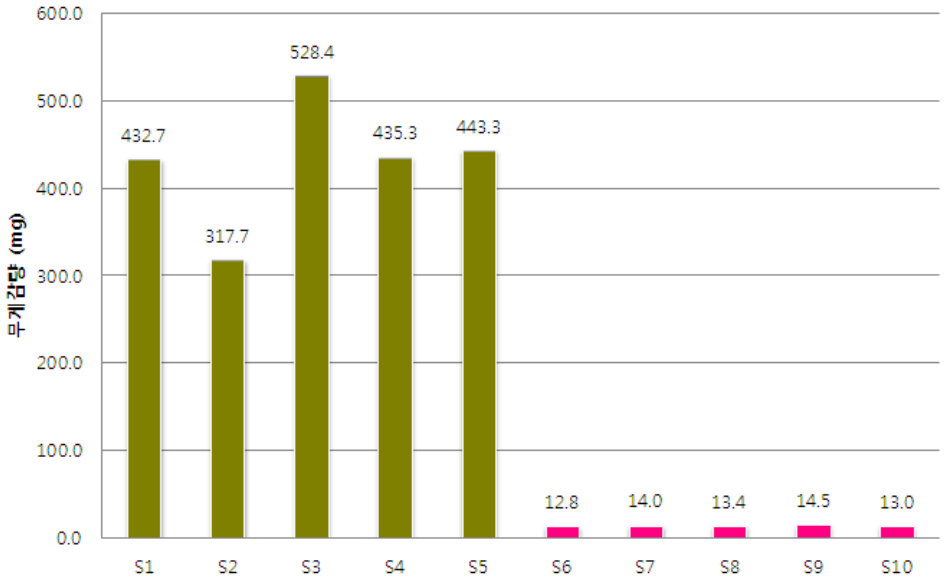
4주간에 걸쳐 시험한 수용성 부식억제제 코팅 시험편의 평균 도막 두께는 약 80~100㎛로 외관상 부식은 진행되지 않았다. 시험편의 무게감량은 <표 97>-<표 98> 및 <그림 145>에서처럼, 코팅하지 않은 시험편이 평균 431.5 mg 으로 측정되었고, 부식억제제로 5 분간 침지 후, 24 시간 동안 건조한 시험편의 경우 13.5 mg 으로 측정되었다. 부식억제제를 사용하여 코팅한 시험편은 코팅하지 않은 채로 그대로 시험 진행한 시험편의 무게 감량 대비 약 3 % 의 무게 감량이 얻어졌으며, 부식이 거의 진행되지 않은 양호한 결과가 얻어졌다.

<표 97> 항온항습 시험에 사용된 시험편의 무게감량 변화 Ⅰ

구분	코팅하지 않은 시험편 무게 (mg)	4 주 후 시험편 무게 (mg)	무게감량 (mg)	평균 (mg)
S1	340 314.0	339 881.3	432.7	431.5
S2	338 281.0	337 963.3	317.7	
S3	339 638.3	339 109.9	528.4	
S4	339 711.7	339 276.4	435.3	
S5	340 281.8	339 838.5	443.3	

<표 98> 항온항습 시험에 사용된 시험편의 무게감량 변화 Ⅱ

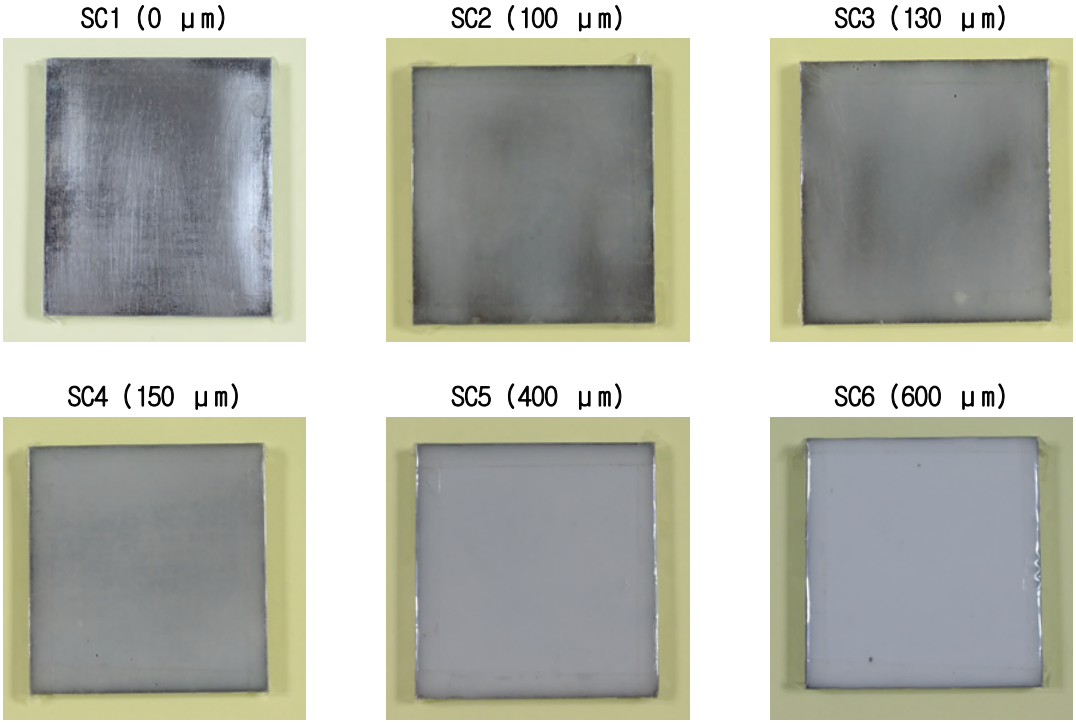
구분	코팅한 시험편 무게 (mg)	4 주 후 시험편 무게 (mg)	무게감량 (mg)	평균 (mg)
S6	337 480.0	337 467.2	12.8	13.5
S7	338 761.2	338 747.2	14.0	
S8	338 967.4	338 954.0	13.4	
S9	337 566.7	337 552.2	14.5	
S10	338 673.4	338 660.4	13.0	



<그림 145> 항온항습 시험편 무게감량 변화

(나) 수용성 부식억제제 두께에 따른 염수분무시험

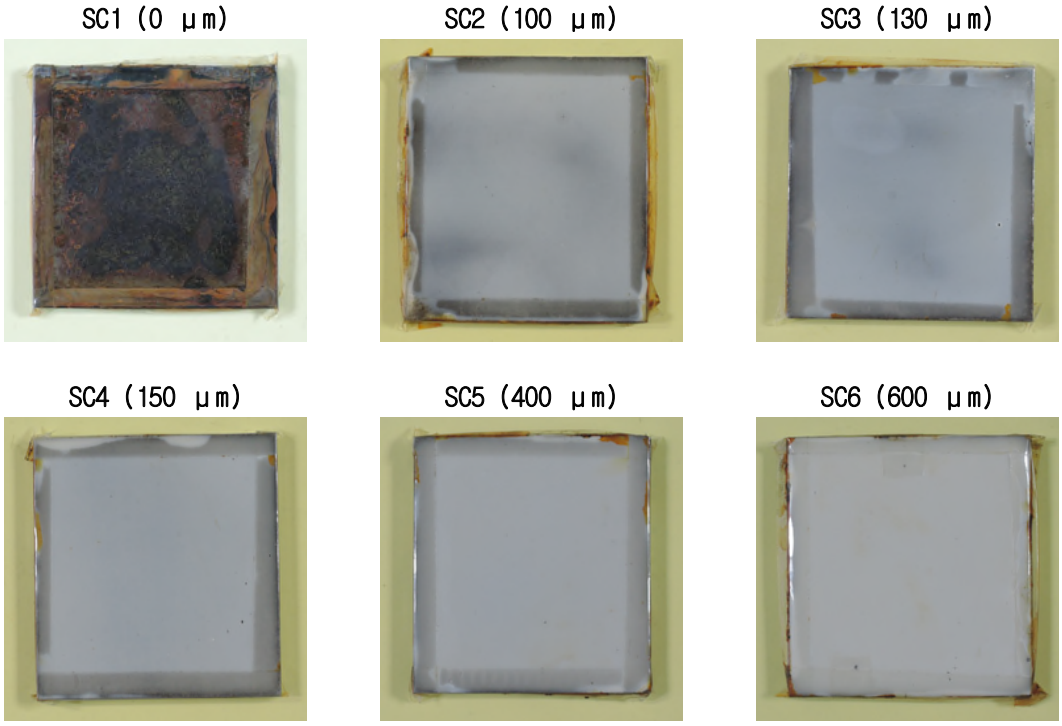
내후성 강판 시험편에 100 ㎛ ~ 600 ㎛ 의 두께로 수용성 부식억제제를 도포하고, KS D 9502 염수분무 시험방법에 따라 시험을 진행하여 그 영향을 분석하였다. 내부 챔버의 온도 (35 ± 2) ℃, NaCl 의 농도는 (50 ± 5) g/L, pH 6.5 ~ 7.2 로 설정된 중성 염수 분무 시험 조건으로 진행하였다. 시험편별 코팅면의 평균 두께는 <그림 146>과 같다.



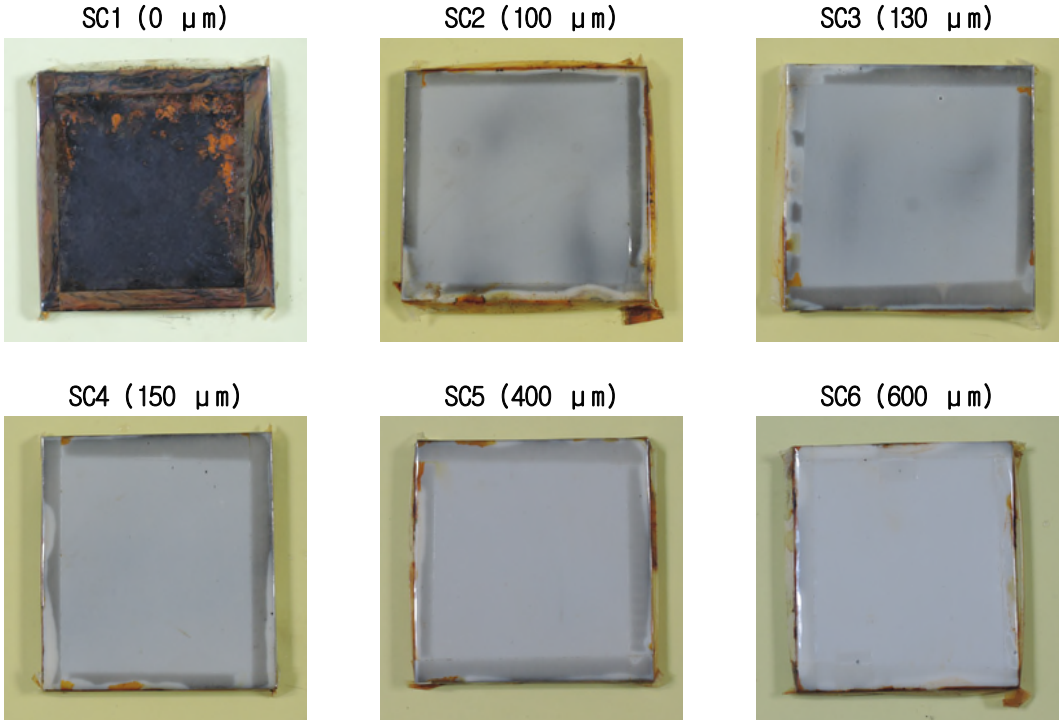
<그림 146> 시험편 별 부식억제제 코팅 두께

염수 분무 시험은 192 시간에 걸쳐 진행되었으며, 코팅 두께 및 시간대별 내후성 강판의 염수 분무 시험 결과는 <그림 147>-<그림 151>과 같다.

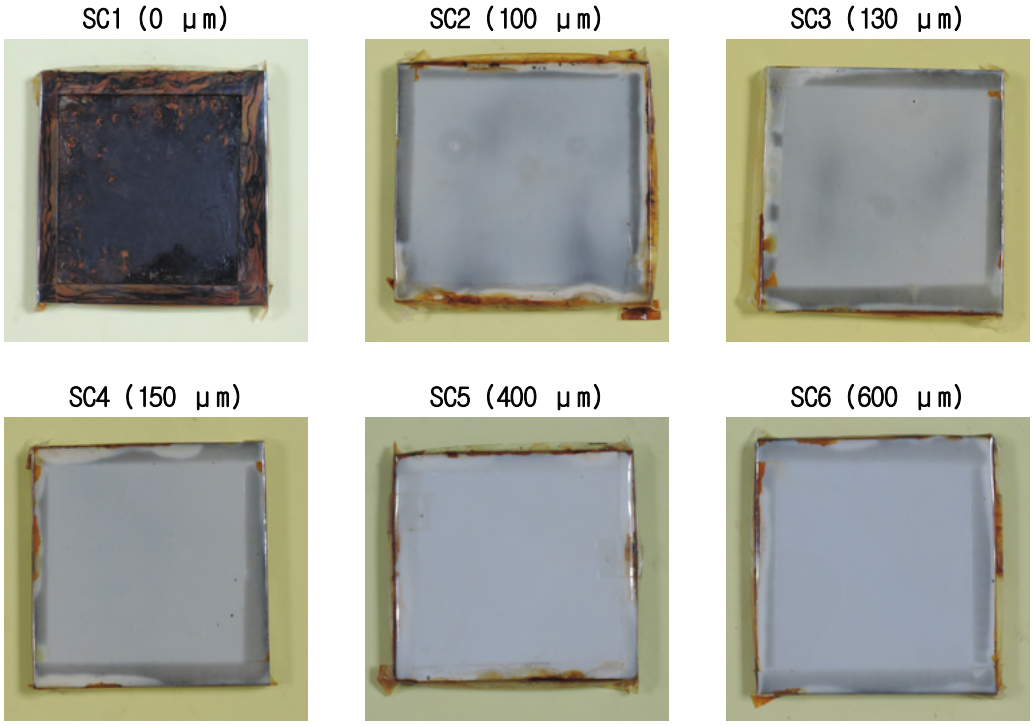
그림에서 보이듯, 수용성 부식억제제를 코팅하지 않은 내후성 강판을 제외하고 SC2에서 SC6은 96 시간까지 부풀음이나 부식 발생 및 벗겨짐 등이 일어나지 않았다. SC2와 SC3의 경우 96 시간 이후에 부분적인 부풀음은 발생하였지만, 부식의 진행은 일어나지 않았다.



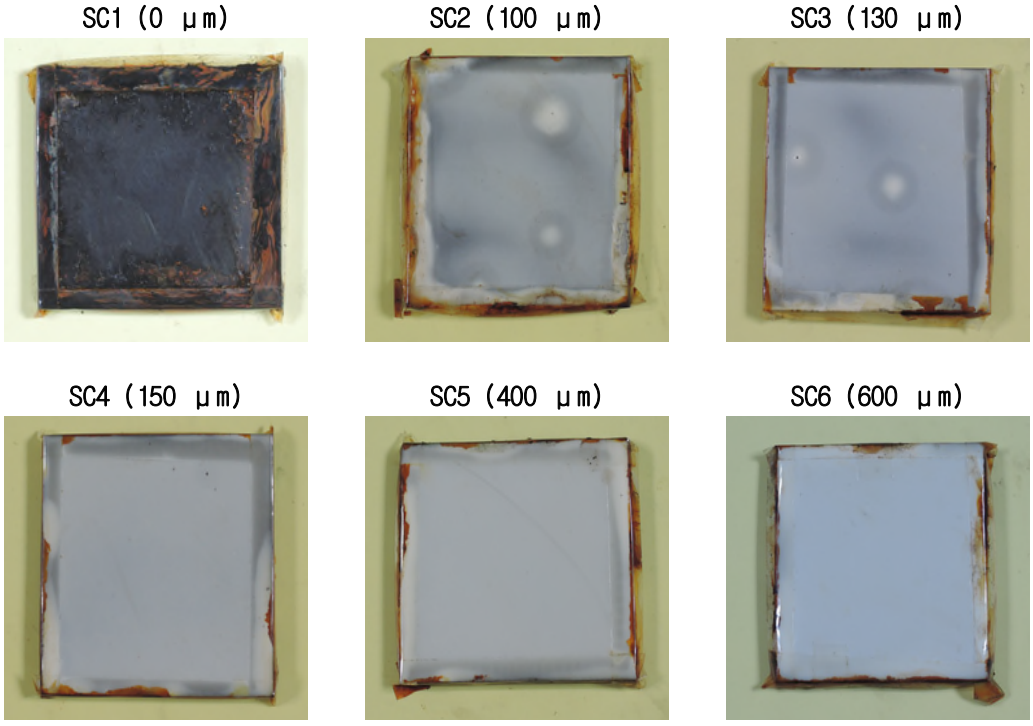
<그림 147> 염수 분무 시험 진행 48시간 후 결과



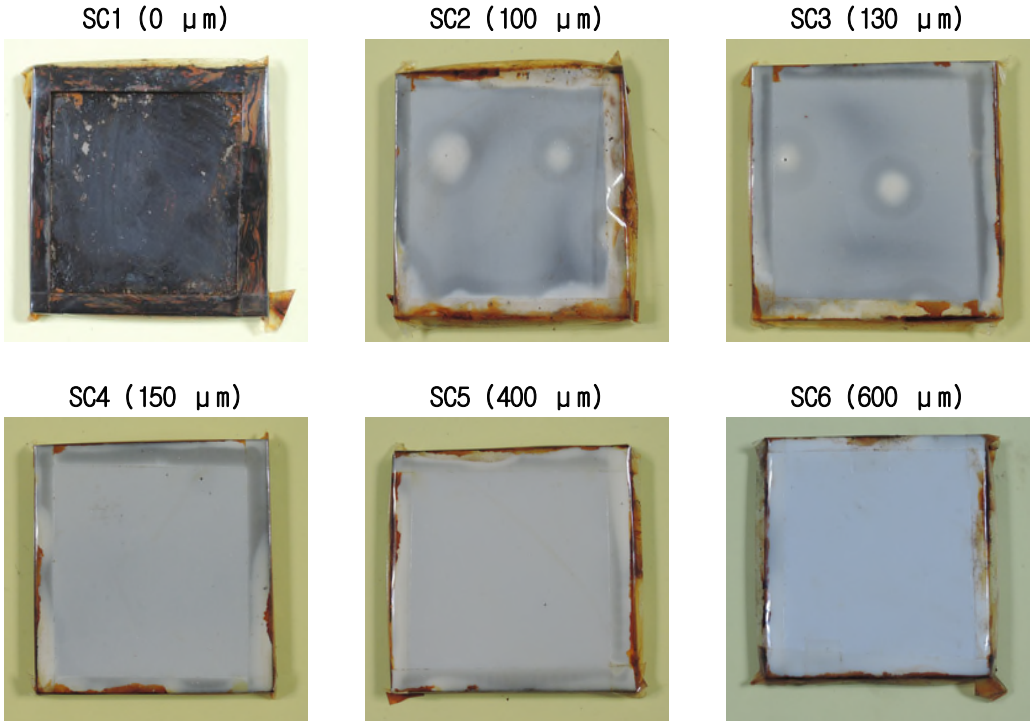
<그림 148> 염수 분무 시험 진행 72시간 후 결과



<그림 149> 염수 분무 시험 진행 96시간 후 결과



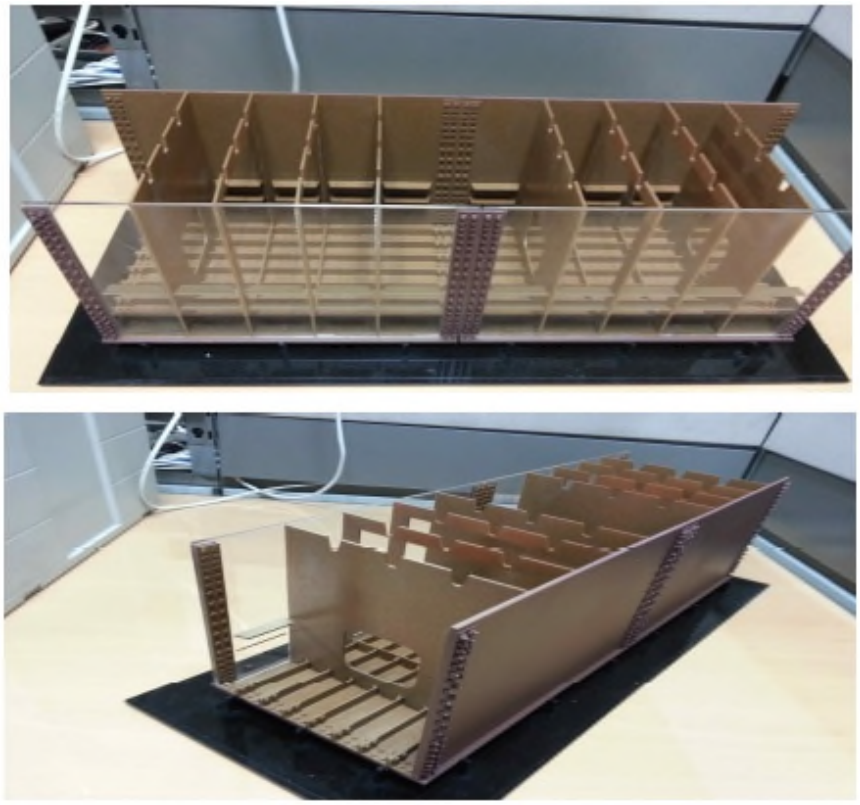
<그림 150> 염수 분무 시험 진행 168시간 후 결과



<그림 151> 염수 분무 시험 진행 192시간 후 결과

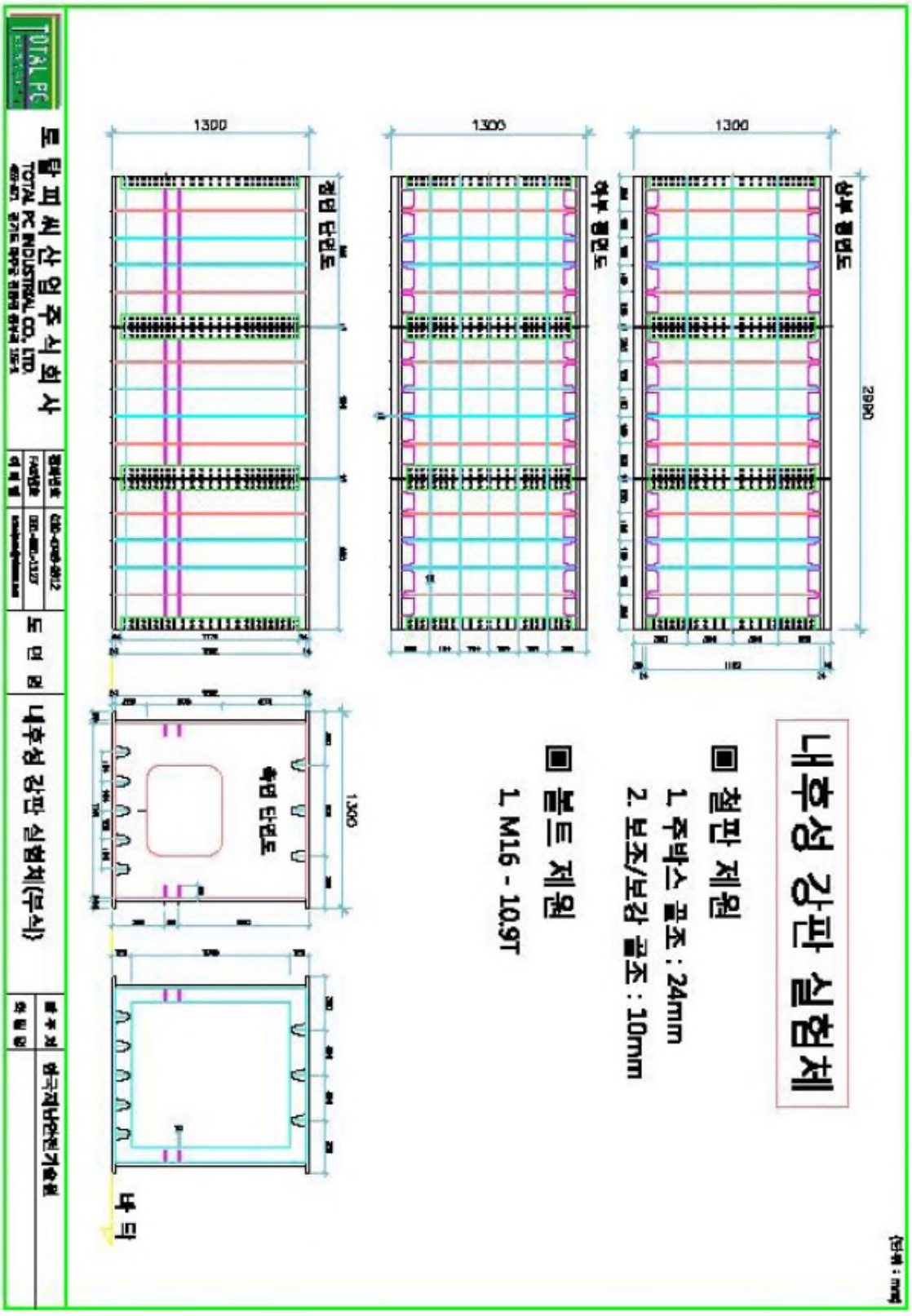
나. 시험체 제작 및 부식의 형성

<그림 152>는 신양수대교를 축소하여 만든 모형으로 시험체는 신양수대교를 실측하여 40% 축소 모델로 제작하였다.



<그림 152> 신양수대교의 모형

신양수대교의 실측데이터는 박스거더 내부 철판 두께 11mm, 외부 철판 두께 13mm, 박스내부 L=3m, H=3m, 박스와 박스 사이의 개구부 L=1.4m, H=0.84m, 볼트 직경은 20mm이다. 이러한 실측데이터를 토대로 제작된 시험체의 제원은 <그림 153>과 같다.


내후성 강판 실험체
■ 철판 제원
1. 주박스 골조 : 24mm
2. 보조/보강 골조 : 10mm
■ 볼트 제원
1. M16 - 10.9T
1300
2990
측면 단면도
상부 평면도
하부 평면도
내후성 강판 실험체(규격)
도 면
한국건설기술연구원
TOTAL PC INDUSTRIAL CO., LTD.

<그림 153> 시험체 제원

시험체는 제작회사인 토탈피씨의 공장 부지인 여주에 거치되었으며, 신양수대교의 현황에 맞는 내외부의 녹을 형성시키도록 외부의 경우, <그림 154>와 같이 대기노출에 자연 노출된 상태에 물을 뿌리고 건조를 반복케 하여 시험체 외부면에 안정녹을 3개월에 걸쳐 형성시켰다 (통상, 무도장 내후성강의 대기 중 안정녹 형성기간은 부위에 따라 다르나, 5~9년 정도로 알려져 있다).

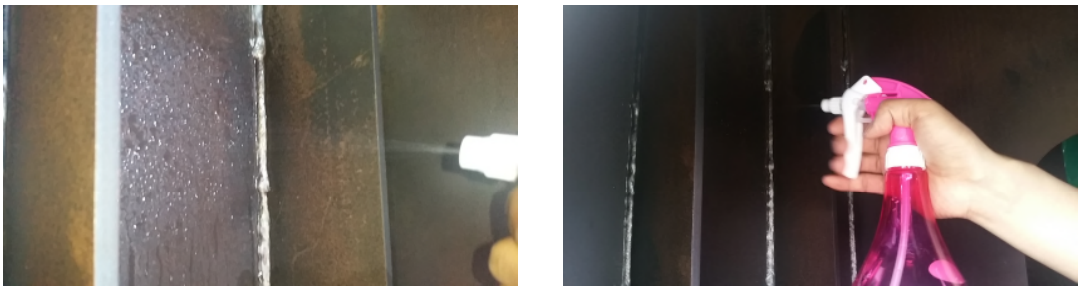


<그림 154> 시험체 외부

시험체 내부의 경우, <그림 155>~<그림 157>과 같이 10% 농도의 염수를 조성하여, 이를 일주일 간격으로 뿌려주어, <그림 157>과 같이 시험체 내부에 불안정녹을 형성토록 하였다.



<그림 155> 염수 조성 (10% Nacl)



<그림 156> 시험체 내부 염수분무 사진 (10% Nacl)



<그림 157> 시험체 내부 불안정녹의 형성 및 검사

다. 수용성 및 기화성 부식억제제 적용

개발된 수용성 및 기화성 부식억제제의 성능을 평가하기 위해, 시험체 부위를 <그림 158>과 같이 세 부분, 즉, 수용성 부식억제제만을 적용한 구역/ 수용성 부식억제제와 기화성 부식억제제를 적용한 구역 및 자연상태로 방치한 구역으로 구분하여 진행하였다.



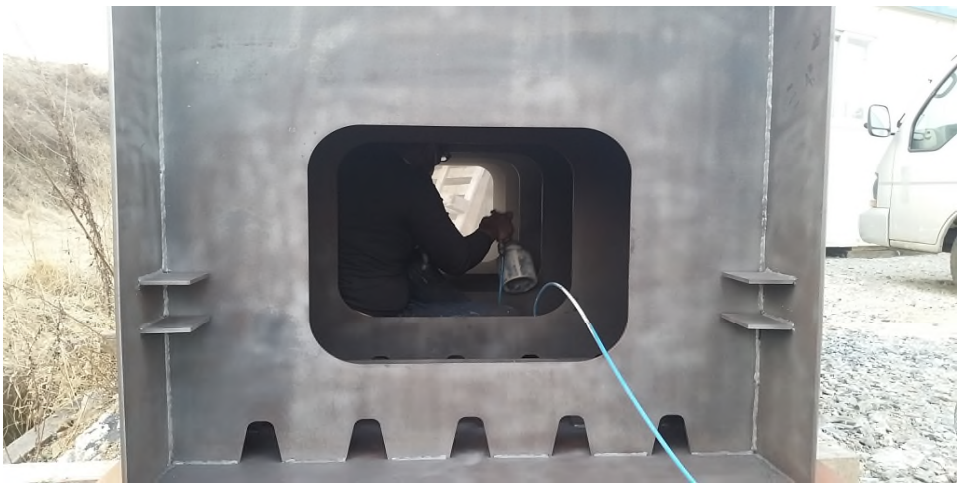
<그림 158> 시험체 계획

부식억제제 적용이 계획된 두 부분에 대해서는 <그림 159>와 같이, 샌드블라스팅(SSPC-SP6 단계)을 실시하였다.



<그림 159> 시험체 샌드블라스팅 실시 현장

시험체 샌드블라스팅 후, 청소를 실시한 다음 <그림 160>과 같이 수용성 부식억제제를 수용성 부식억제제만이 적용된 부위는 두께 50㎛로, 수용성/기화성 부식억제제가 함께 적용된 부위는 100㎛ 두께로 부식억제제 적용부위 두 곳에 도포하였다. 이는 앞의 시험체 사전 검토를 통해 살펴본 수용성 부식억제제 피막 항온항습시험 결과와 두께에 따른 염수분무시험 영향 분석결과를 근거로 고려된 최소 두께 100㎛의 적정성과 이보다 작은 50㎛ 두께의 성능과 경제성을 시험체에 적용하여 확인하기 위함이다.



<그림 160> 수용성 부식억제제 도포

수용성 부식억제제를 통해 내부 강재면의 코팅이 완료된 후에는 <그림 161>과 같이 가운데 부위에 기화성 부식억제제를 거치시킨 후, 각 부위를 밀폐시켰다.



<그림 161> 내부 구획면의 밀폐

<그림 162>에서 보듯, 개발된 희생양극 실링재는 볼트 접합부와 용접 이음부에 적용하지 않았다. 이는 희생양극 실링재는 개발된 부식억제제에 부가적으로 적용되는 것으로 부식억제제의 성능평가가 우선되어야 하는 점과 기화성 부식억제제가 밀폐된 부위의 초기에 부식억제효과를 위한 것이어서, 희생양극 실링재를 적용하고 이의 경화를 기다리는 기간에 그 효과를 검증하기 어렵기 때문이며, 희생양극 실링재가 경화된 후 부식성능에 대한 평가가 매우 어렵기 때문이다.

구획된 각 부위에는 시험체의 녹 형성과 동일한 조건으로 존치되었던 내후성 강재 시험편을 각 부위와 동일 조건으로 처리한 후, <그림 163>처럼 각 부위별로 거치시키고, 시험체와 시험편 모두에 10% 농도의 염수를 일주일 간격으로 뿌려주어, 향후 시험체와 시험편의 변화 추이를 함께 살펴보았다.



<그림 162> 내후성 강재 시험편 거치

라. 시험체 분석

(1) 부위별 녹의 분석

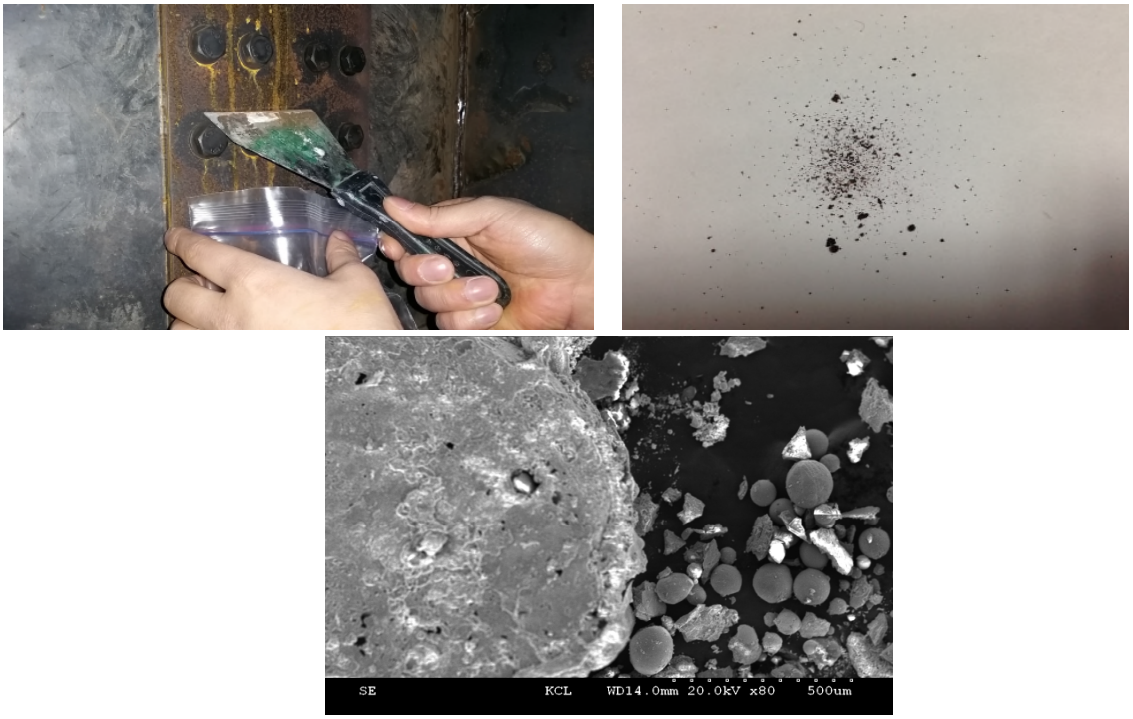
설치된 시험체의 부식억제제 적용 전에, 형성된 녹에 대한 분석을 위해 채취된 녹 시료는 <표 99>과 같다.

<표 99> 시험체에서 채취한 녹의 구분

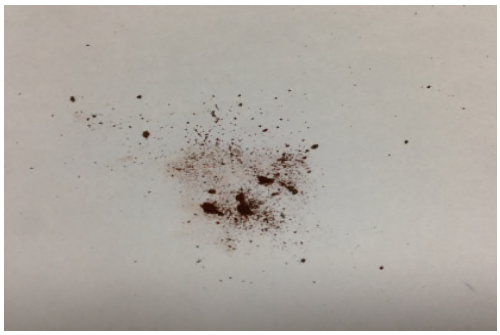
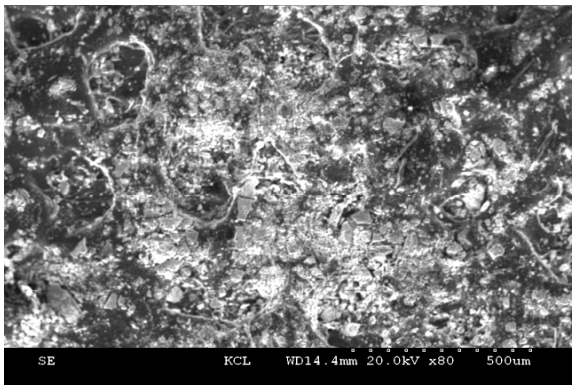
구분	채취 장소	녹 상태
S1	내부벽체	불안정녹
S2	내부바닥	안정녹
S3	내부바닥	불안정녹
S4	내부벽체	안정녹
S5	내부천장	불안정녹

(가) SEM 분석

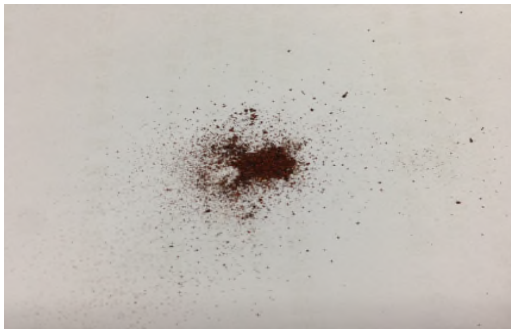
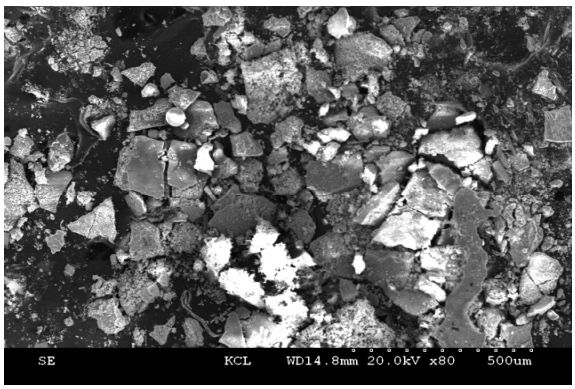
채취된 녹 시료는 <그림 163>~<그림 167>과 같이 SEM 분석을 통해 그 형상이 관찰되었다.



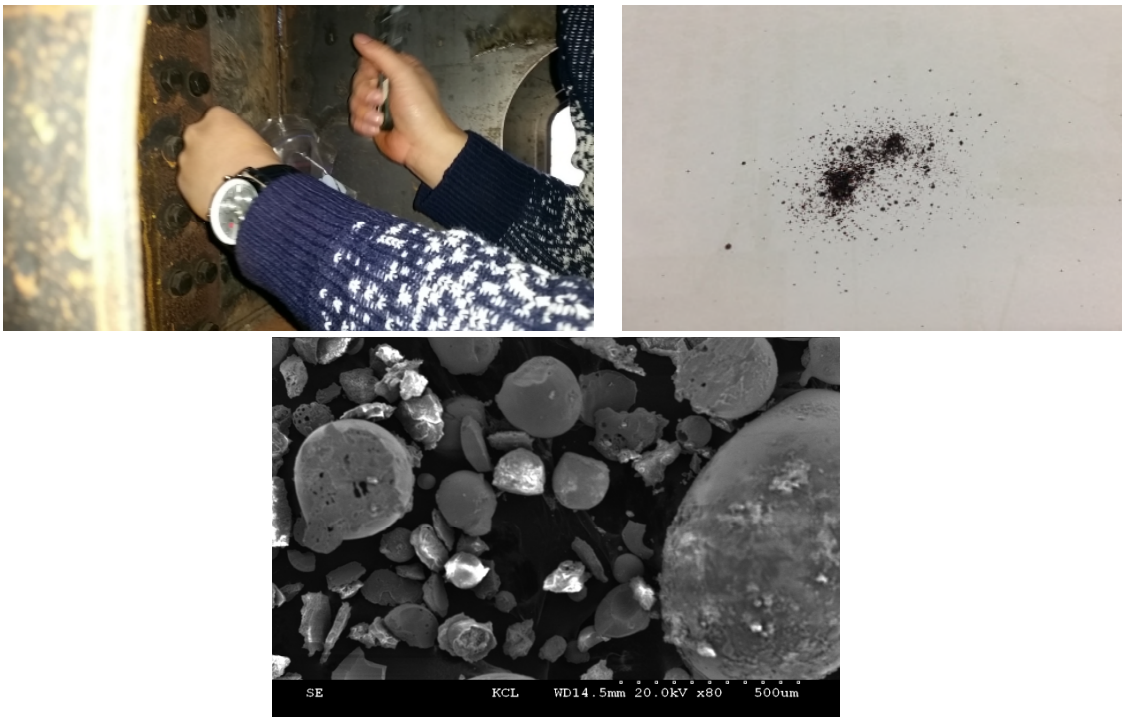
<그림 163> 내부벽체 불안정녹 채취 사진, SEM 사진 (× 80)

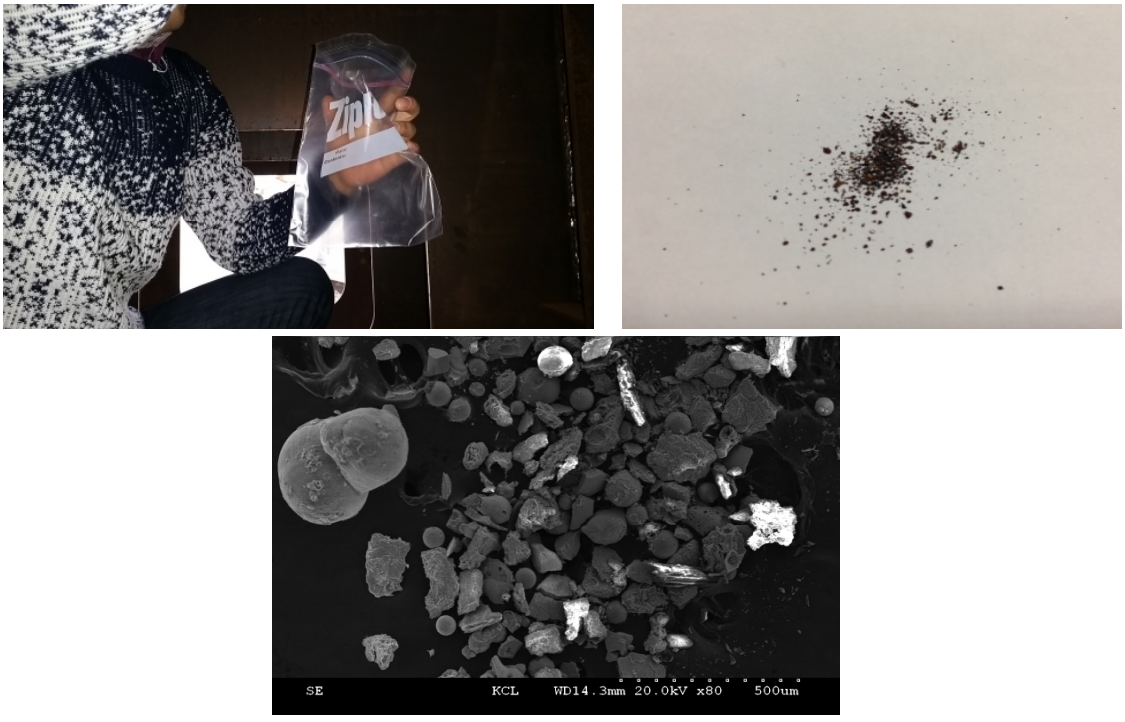
<그림 164> 내부바닥 안정녹 채취 사진, SEM 사진 (× 80)

<그림 165> 내부바닥 불안정녹 채취, 사진, SEM 사진 (× 80)



<그림 166> 내부벽체 안정녹 채취 사진, SEM 사진 (× 80)



<그림 167> 내부천장 불안정녹 채취 사진, SEM 사진 (× 80)

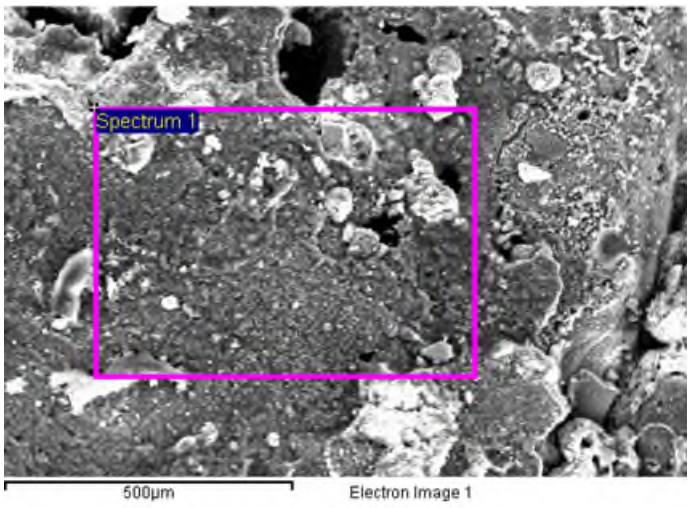
채취한 녹 시험편은 <그림 168>의 SEM(Scanning Electron Microscope, 주사전자현미경, S-3000H, Hitachi) 장비와 EDS(Energy Dispersive Spectrometer, 에너지 분산 분광기, EMAX, Horiba)장비를 이요하여 미세조직의 성분 분석을 실시하였다.

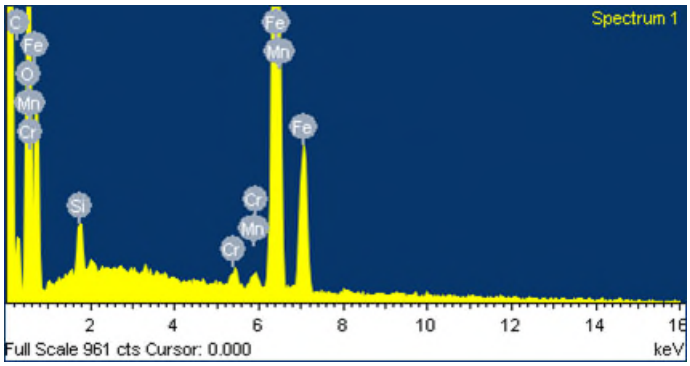


<그림 168> SEM [S-3000H / HITACHI / 일본]과 EDS [EMAX / HORIBA / 일본]

각 부위별 미세조직 성분 분석결과는 아래와 같다.

① 내부벽체 불안정녹





Spectrum processing :

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 3

Standard :

C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM

O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM

Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM

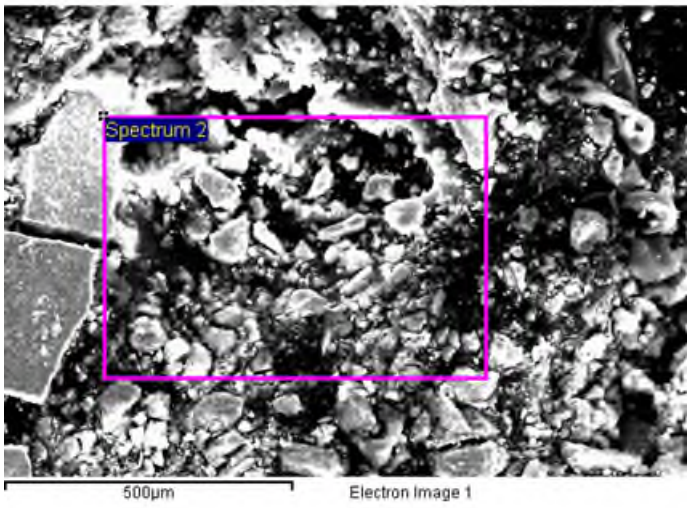
Cr Cr 1-Jun-1999 12:00 AM

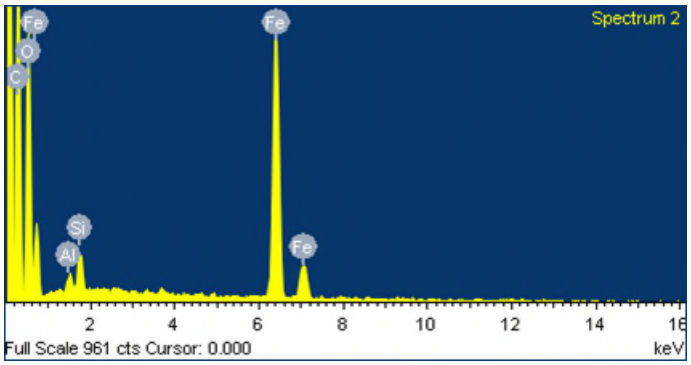
Mn Mn 1-Jun-1999 12:00 AM

Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	7.93	19.07
O K	25.43	45.88
Si K	1.15	1.18
Cr K	0.48	0.27
Mn K	0.65	0.34
Fe K	64.36	33.27
Totals	100.00	

② 내부바닥 안정녹

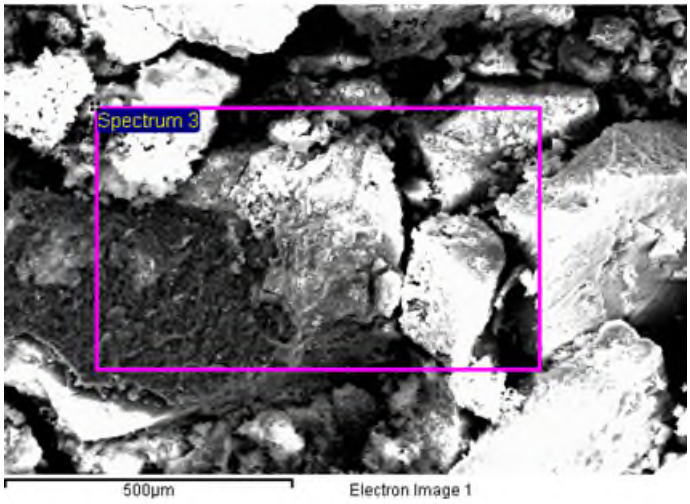


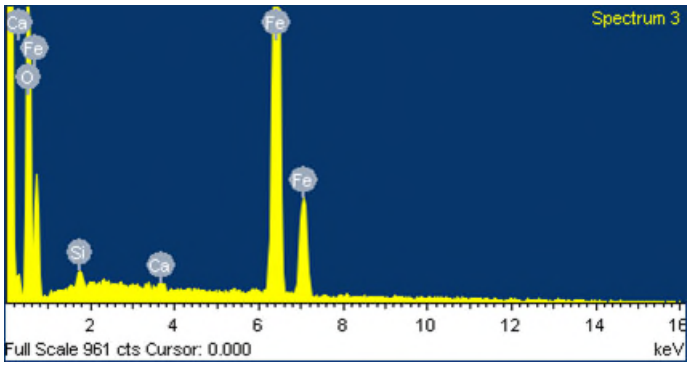


Spectrum processing :
Peak possibly omitted : 3.700 keV
Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 5
Standard :
C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Al Al2O3 1-Jun-1999 12:00 AM
Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	44.04	60.26
O K	31.30	32.15
Al K	0.32	0.20
Si K	0.81	0.48
Fe K	23.52	6.92
Totals	100.00	

③ 내부바닥 불안정녹

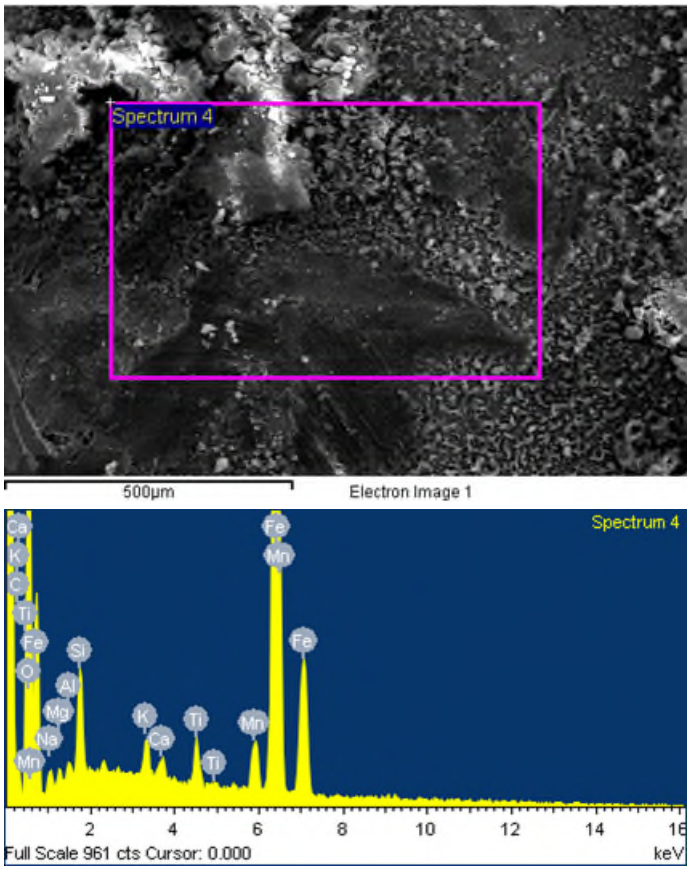




Spectrum processing :
No peaks omitted
Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 2
Standard :
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Ca Wollastonite 1-Jun-1999 12:00 AM
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
O K	25.79	54.57
Si K	0.62	0.74
Ca K	0.29	0.25
Fe K	73.30	44.43
Totals	100.00	

④ 내부벽체 안정녹



Spectrum processing :

Peak possibly omitted : 2.320 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

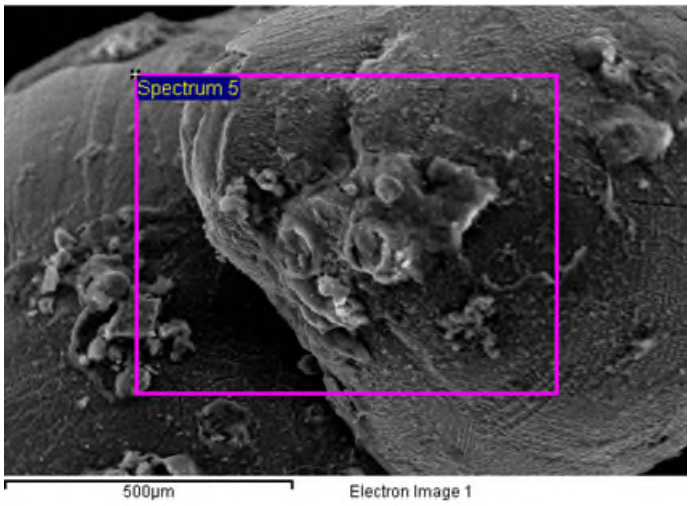
Number of iterations = 5

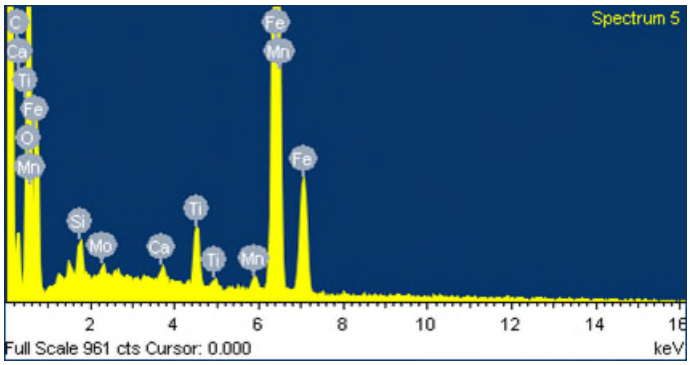
Standard :

C	CaCO3	1-Jun-1999 12:00 AM
O	SiO2	1-Jun-1999 12:00 AM
Na	Albite	1-Jun-1999 12:00 AM
Mg	MgO	1-Jun-1999 12:00 AM
Al	Al2O3	1-Jun-1999 12:00 AM
Si	SiO2	1-Jun-1999 12:00 AM
K	MAD-10 Feldspar	1-Jun-1999 12:00 AM
Ca	Wollastonite	1-Jun-1999 12:00 AM
Ti	Ti	1-Jun-1999 12:00 AM
Mn	Mn	1-Jun-1999 12:00 AM
Fe	Fe	1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	20.21	37.69
O K	28.96	40.55
Na K	0.67	0.66
Mg K	0.30	0.28
Al K	0.23	0.19
Si K	1.28	1.02
K K	0.58	0.33
Ca K	0.30	0.17
Ti K	0.85	0.40
Mn K	1.93	0.78
Fe K	44.69	17.93
Totals	100.00	

⑤ 내부천장 불안정녹





Spectrum processing :

Peak possibly omitted : 1.260 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)

Number of iterations = 2

Standard :

C CaCO3 1-Jun-1999 12:00 AM
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Si SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Ca Wollastonite 1-Jun-1999 12:00 AM
Ti Ti 1-Jun-1999 12:00 AM
Mn Mn 1-Jun-1999 12:00 AM
Fe Fe 1-Jun-1999 12:00 AM
Mo Mo 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
C K	-49.77	-904.81
O K	42.27	576.88
Si K	1.57	12.23
Ca K	0.58	3.16
Ti K	3.65	16.64
Mn K	1.31	5.19
Fe K	99.27	388.15
Mo L	1.13	2.56
Totals	100.00	

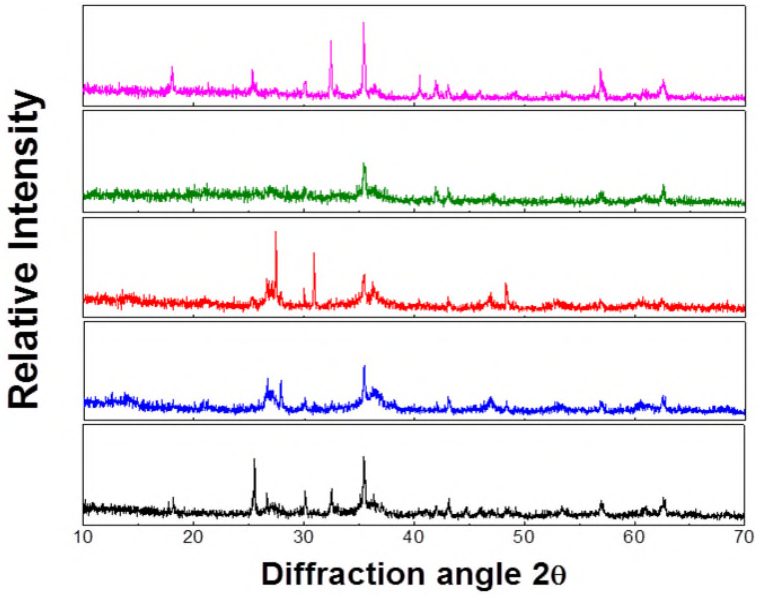
(나) XRD 시험 분석 (X-선 회절법)

<그림 169>의 XRD (DMAX 2500, Rigaku) 장비를 이용하여 채취한 녹의 분석을 진행하였다. 10 ~ 70 ° 의 범위에서 분당 4 ° 의 속도로 40 kV/ 100 mA 의 조건으로 스캔하였다.



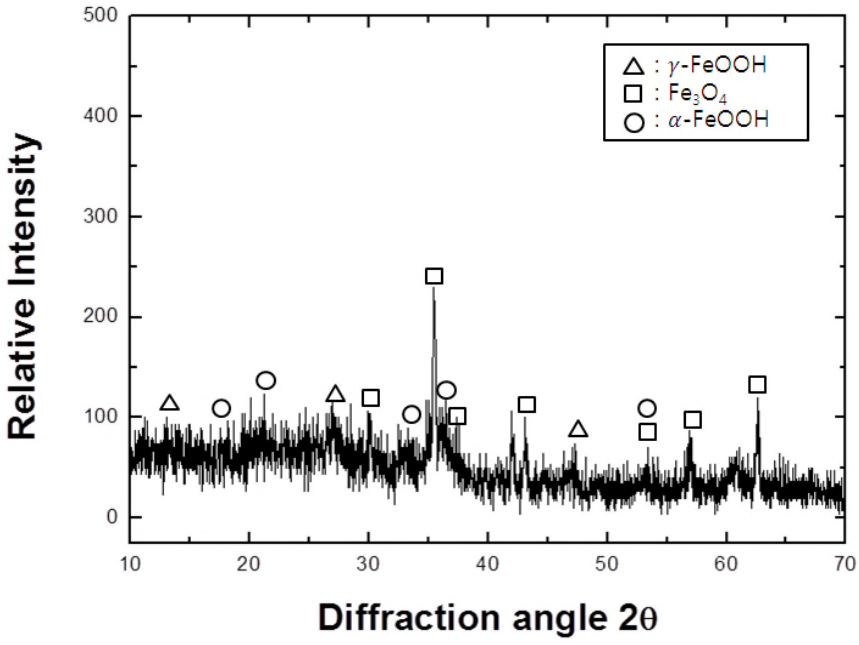
<그림 169> XRD 시험기 (DMAX 2500, Rigaku)

XRD 분석한 전체적인 결과는 <그림 170>과 같다.

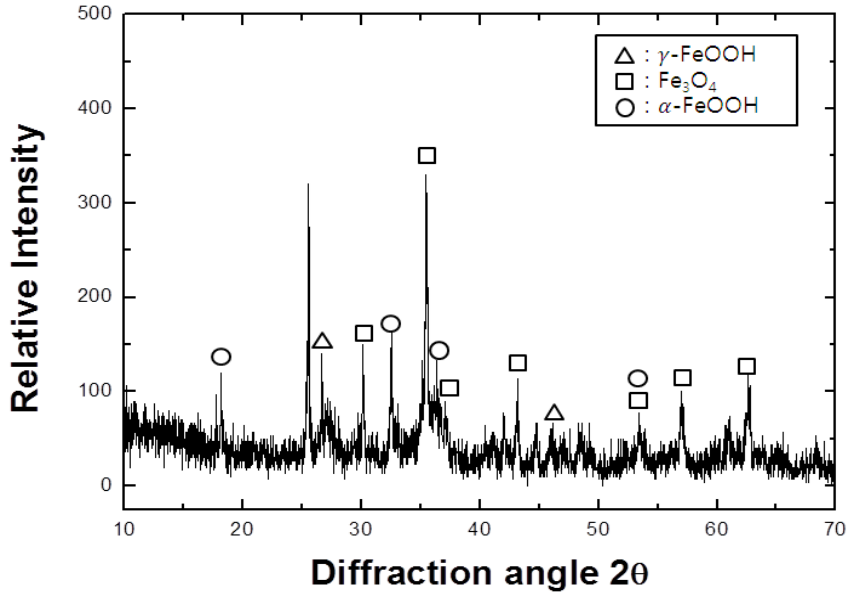


<그림 170> XRD 분석 전체 결과

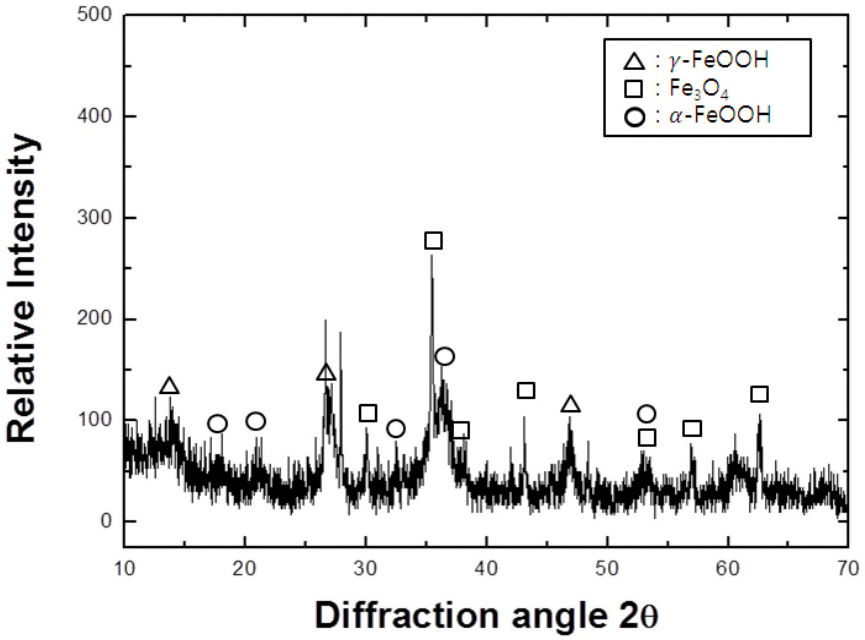
부위별/녹층별 XRD 세부 분석 결과는 <그림 171>~<그림 175>과 같다.



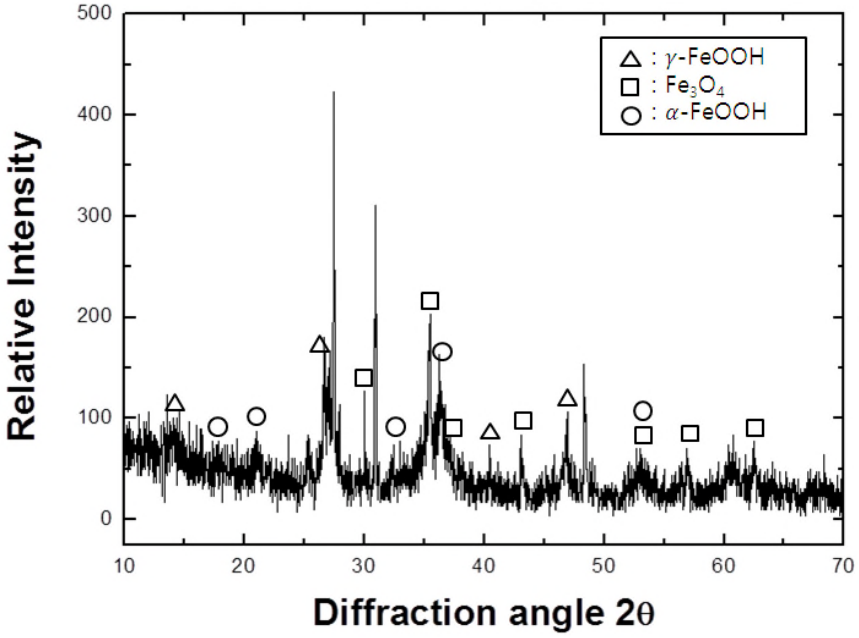
<그림 171> XRD 분석 결과(내부벽체 안정녹)



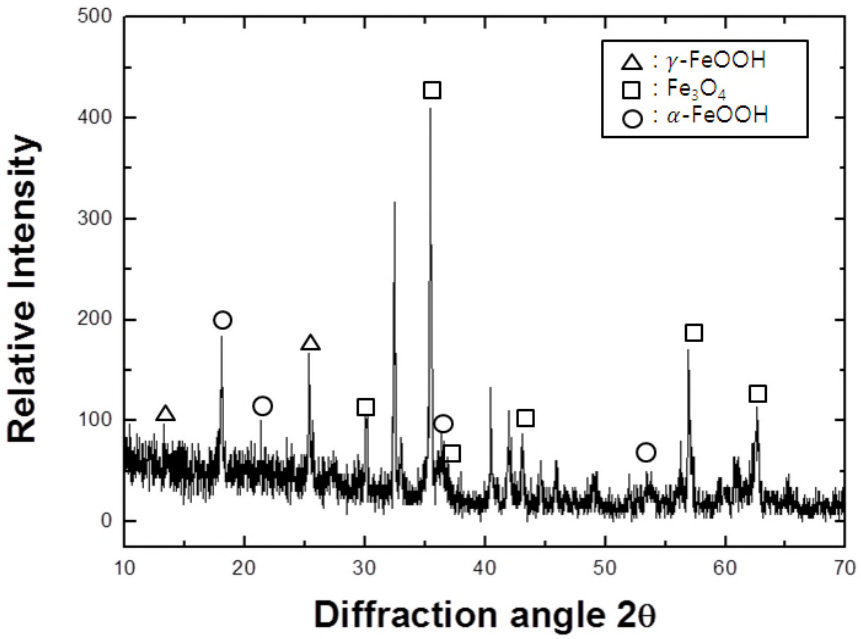
<그림 172> XRD 분석 결과(내부벽체 불안정녹)



<그림 173> XRD 분석 결과(내부바닥 안정녹)



<그림 174> XRD 분석 결과(내부바닥 불안정녹)

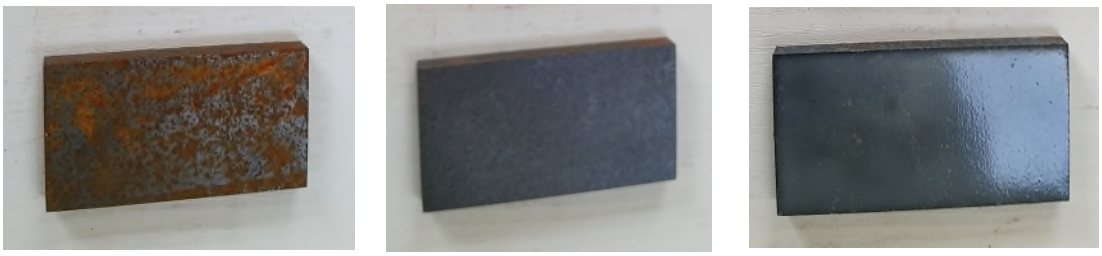


<그림 175> XRD 분석 결과(내부천장 불안정녹)

XRD 분석결과 안정 녹층과 불안정 녹층 모두 α-FeOOH, γ-FeOOH, Fe3O4 등이 함께 나타남을 확인하였다. 내후성강재가 무도장으로 대기 중에 노출되어 안정된 산화피막 층이 형성되기 위해서는 5 ~ 9 년 정도의 시간이 요구된다. 내후성강의 녹층은 수년정도에서 합금원소를 함유한 비결정질인 내층과 외층 γ-FeOOH 으로 되는 2 층 구조를 가진 준 안전 녹층을 경유하여 수년간의 대기부식을 통해 최정 안정 녹층을 형성하게 된다. 그 안정 녹층은 내층 α-FeOOH, 외층 γ-FeOOH로 부터 2 층 구조를 만들고, 전자는 상온의 Fe-H2O 계로 열역학적인 안정된 최종 녹으로 생성된다. 그러나 현재 목업 설치된 현장의 내후성 강재는 SEM 사진 및 EDS 분석결과와 XRD 분석결과 나타나는 원소들의 차이가 거의 없는 것은 비교적으로 단기간에 대기 환경에 노출되어 안정녹 및 준안정녹 모두 유사한 원소를 포함하는 것으로 보인다.

(2) 염수분무를 통한 시간경과에 따른 부식억제제 성능평가

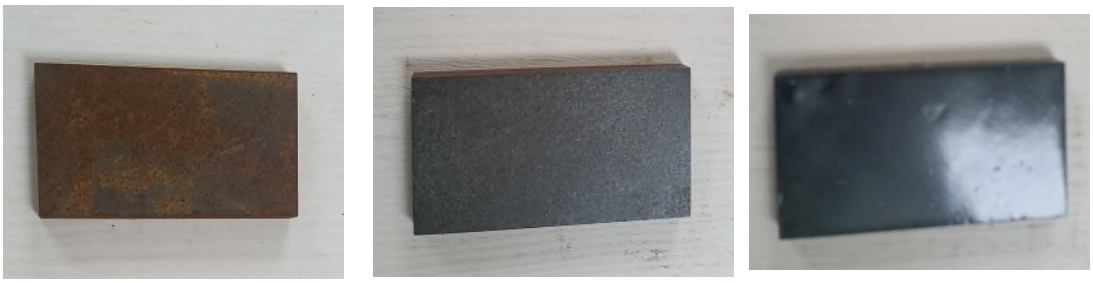
시간이 경과함에 따른 부식억제제의 성능을 평가하고자 시험체의 각 부위와(수용성 부식억제제 처리 부위/ 수용성과 기화성 부식억제제 처리 부위/ 대기 상태 방치) 이와 동일한 조건으로 처리한 내후성 강재 시험편에 염수 10% 농도로 일주일 간격으로 뿌려서 그 성능을 평가하였다. 1개월 후, 시험체와 동일한 조건의 시험편의 상태를 비교하면 <그림 176>과 같다.



<그림 176> 시험편의 상태 (1개월 후)

<그림 176>에서 보듯, 그대로 방치한 시험편(좌측)에는 불안정 녹층이 발생함을 확연히 알 수 있었으며, 수용성 (두께 100㎛)/기화성 부식억제제를 함께 처리한 시험편(가운데)과 수용성 부식억제제를(두께 50㎛) 처리한 시험편(우측)은 부식의 영향이 거의 없음이 확인되었다.

이후, 지속적인 염수분무(농도 10%)를 통해 관찰한 시험편의 변화추이는 <그림 177>-<그림 178>과 같다.



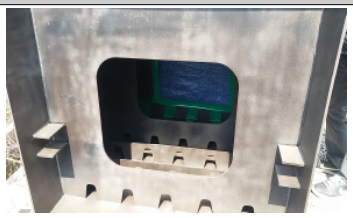
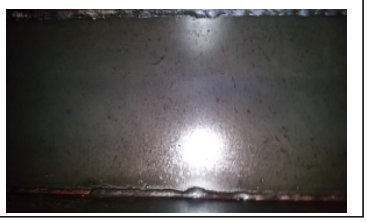
<그림 177> 시험편의 상태 (2개월 후)



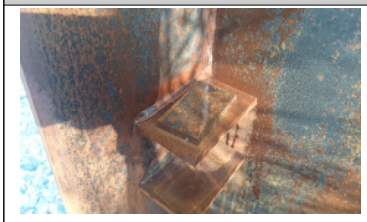
<그림 178> 시험편의 상태 (3개월 후)

상기 그림에서 보듯, 2개월 후부터 50㎛ 두께의 수용성 부식억제제만을 적용한 시편은 발청되기 시작하여 3개월에는 녹이 진행이 육안으로 식별될 만큼 확연히 진행된 반면, 100㎛ 두께의 수용성 부식억제제와 기화성 부식억제제를 함께 적용한 시

편은 그 변화가 없었다. 이로부터 내부의 방식을 위해 50㎛ 두께의 수용성 부식억제제만을 적용하기에는 무리가 있고, 최소 100㎛ 두께의 수용성 부식억제제 적용이 필요한 것으로 판단할 수도 있으나 시험조건 상 50㎛ 두께의 수용성 부식억제 구간과 방치구간이 <그림 160>과 같이 밀폐되지 않음을 고려했을 때 실제 신양수대교의 샘플 시공을 통해 그 적정성을 확인할 필요가 있다. 이와 더불어, 시험편은 <그림 179>-<그림 181>에서 보듯, 시험체 내부 상황을 적절히 나타내고 있음을 확인할 수 있다.

방치 부위	수용성 부식억제제 시공부위	수용성 + 기화성 부식억제제 시공부위
		
		

<그림 179> 시험체의 상태 (1개월 후)

방치 부위	수용성 부식억제제 시공부위	수용성 + 기화성 부식억제제 시공부위
		
		

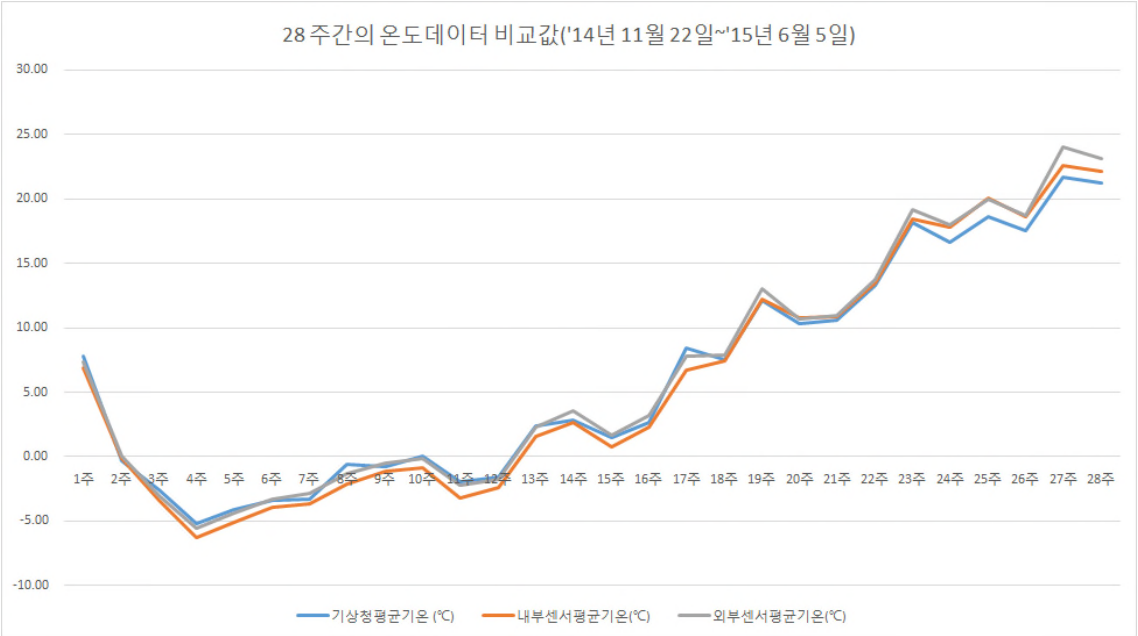
<그림 180> 시험체의 상태 (2개월 후)

방치 부위	수용성 부식억제제 시공부위	수용성 + 기화성 부식억제제 시공부위
		
		

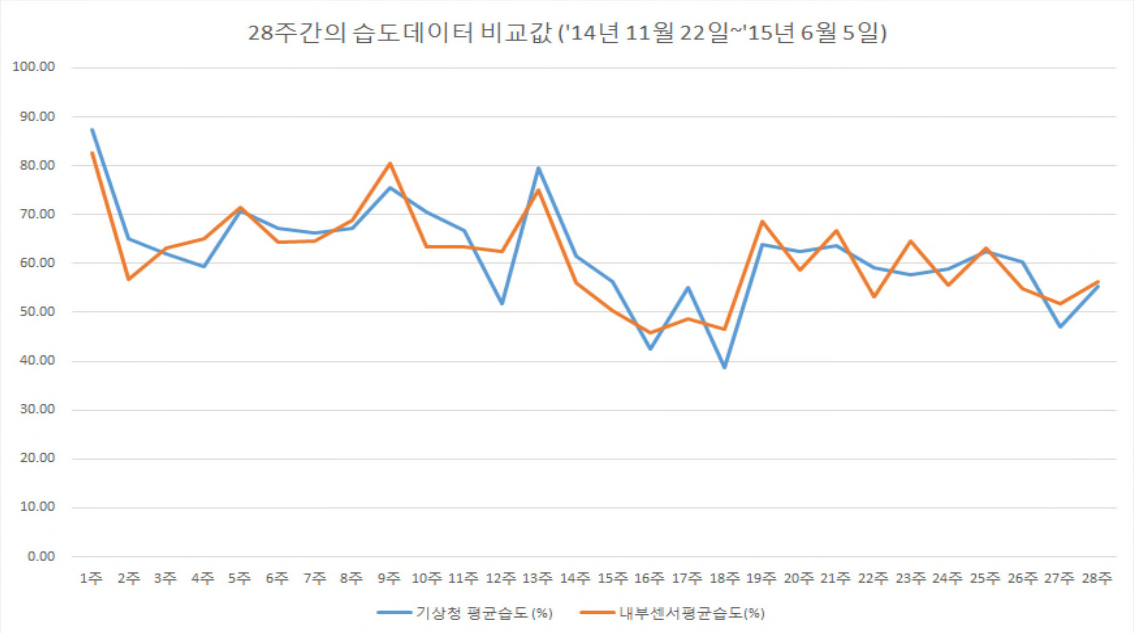
<그림 181> 시험체의 상태 (3개월 후)

마. 시험체와 신양수대교의 환경 유사성

신양수대교를 모사한 시험체가 위치한 곳은 경기도 여주군 점동면으로 실제 신양수대교가 위치한 경기도 양평군 양서면과 환경적인 요소가 다를 수 있다. 여기서는 주요 환경적인 요소인 온·습도 변화에 대한 그 차이점을 살펴보았다. 주요 데이터는 시험체 내·외부의 온도계 및 시험체 내부 습도계와 신양수대교가 위치한 양평의 기상청 데이터를 주 별로 <그림 182>-<그림 183>과 같이 비교하였다.



<그림 182> 28주간의 시험체 내외부와 기상청의(양평) 온도데이터 비교값



<그림 183> 28주간의 시험체 내부와 기상청의(양평) 습도데이터 비교값

그림에서 보듯, 시험체와 신양수대교의 주변환경은 매우 유사한 것을 알 수 있다. 상기 그림의 주별 데이터 분석자료 가운데 시험체 데이터 값은 일별 시간대별로 기록한 각 데이터 값을 먼저 일별 평균값을 산정하여 다시 주별 평균값으로 산정한 것이다. 대표적으로 각 월의 1일과 15일의 시간대별 온도 및 습도 데이터를 살펴보면 <표 100>-<표 104>와 같다.

<표 100> 시험체 내부 습도 데이터 I (매월 1일/ 15일, 단위: %)

시간대	12월1일 (2014)	12월15일 (2014)	1월1일 (2015)	1월15일 (2015)	2월1일 (2015)	2월15일 (2015)	3월1일 (2015)
오전 12:22:00	41.4	73.4	30.9	37	59	83	51
오전 1:22:00	44.2	72.3	36.2	35.9	61	83	57
오전 2:22:00	56.9	75.9	44.7	42	64	85	56
오전 3:22:00	56.5	83	54.9	54.6	73	85	63
오전 4:22:00	63.1	87.7	65.8	69.9	73	83	68
오전 5:22:00	58.6	93.8	73.8	81.9	78	81	67
오전 6:22:00	60.7	97.9	81.4	87.2	79	82	63
오전 7:22:00	62.6	100.3	86	90.8	82	87	60
오전 8:22:00	64.2	101.4	89.3	92.8	82	87	64
오전 9:22:00	67.3	101.5	95.8	95.5	79	82	77
오전 10:22:00	68.9	101.5	96.5	95.8	69	72	58
오전 11:22:00	65.2	101.8	93.6	97.2	56	63	44
오후 12:22:00	66.6	102.2	93.3	97.8	43	56	42
오후 1:22:00	67.1	102.4	94	101	34	45	44
오후 2:22:00	65.7	91	90.6	102.4	32	40	46
오후 3:22:00	66	90.5	92.6	102.1	30	38	41
오후 4:22:00	67	87.6	92.2	101.8	30	37	42
오후 5:22:00	58.2	87.5	94.2	101.8	32	39	45
오후 6:22:00	40	78.8	93.6	101.7	30	44	52
오후 7:22:00	34.2	66.5	77.2	101.3	37	46	47
오후 8:22:00	32.5	56.9	42	101.3	42	53	53
오후 9:22:00	28.9	53.8	37.8	100.9	44	53	52
오후 10:22:00	26.7	46	31.7	100.3	45	48	54
오후 11:22:00	23.1	44.7	29.8	80.6	54	52	56

<표 101> 시험체 내부 습도 데이터 II (매월 1일/ 15일, 단위: %)

시간대	3월15일 (2015)	4월1일 (2015)	4월15일 (2015)	5월1일 (2015)	5월15일 (2015)	6월1일 (2015)
오전 12:22:00	44	91	96.8	90.7	84.8	88.4
오전 1:22:00	58	91	98.2	91.8	82.5	90.4
오전 2:22:00	57	91	98.7	93.8	82.5	91.9
오전 3:22:00	69	92	97.5	95.3	83.4	93.1
오전 4:22:00	67	92	98.8	96.5	84.3	94.7
오전 5:22:00	66	92	99.8	97.6	84.6	95.8
오전 6:22:00	71	92	100.5	99.7	85.6	97.3
오전 7:22:00	73	92	100.7	99.1	86.3	96.9
오전 8:22:00	70	87	97.2	71.3	80.7	62.5
오전 9:22:00	59	80	91.1	52.3	72.1	42.8
오전 10:22:00	47	75	73	42.6	71.7	34.6
오전 11:22:00	35	68	61.7	34.4	58.7	29.1
오후 12:22:00	30	63	49.6	29.6	50.8	27.6
오후 1:22:00	22	56	35.1	27.9	48.8	24.7
오후 2:22:00	16	49	27.2	24.7	45.4	25.8
오후 3:22:00	14	47	21.4	22.5	47.5	26.3
오후 4:22:00	17	50	20.3	23.3	55.3	25.5
오후 5:22:00	17	50	28.4	28.8	62.3	27.1
오후 6:22:00	15	53	46.3	40.2	68.8	39.1
오후 7:22:00	18	55	61.2	52.3	75.7	45.8
오후 8:22:00	18	58	74.1	65.2	80.9	57
오후 9:22:00	22	54	84.6	76.1	85.4	69
오후 10:22:00	26	55	90.6	80.7	88	75.2
오후 11:22:00	33	57	93.5	83.7	90.4	82.8

<표 102> 시험체 내·외부 온도 데이터 I (매월 1일/ 15일, 단위: ℃)

시간대	12월1일 (2014)	12월15일 (2014)	1월1일 (2015)	1월15일 (2015)	2월1일 (2015)
0:29:01	8.4(내부) /8.2(외부)	-2.3(내부) /-2.7(외부)	-6.1(내부) /-6.4(외부)	-0.7(내부) /-0.8(외부)	-10.1(내부) /-10.6(외부)
1:29:01	7.3/6.9	-3/-3.8	-7.1/-7.3	-0.9/-1.1	-10.7/-11.3
2:29:01	7/6.8	-4.3/-5.4	-8/-8.3	-1.1/-1.2	-11.4/-11.8
3:29:01	7.1/7.2	-5.1/-6.1	-8.4/-8.4	-1.3/-1.3	-11.8/-12.4
4:29:01	6.1/5.5	-6/-6.5	-9/-9	-1.4/-1/6	-12.2/-12.8
5:29:01	4.8/4.2	-5.9/-5.9	-9.5/-9.6	-1.6/-1.6	-12.9/-13.2
6:29:01	3.3/2.9	-5.6/-5.8	-10.1/-9.9	-1.7/-1.7	-13.2/-13.5
7:29:01	2.1/1.4	-6/-6.4	-10.8/-11.2	-1.7/-1.8	-13.5/-13.8
8:29:01	1.6/1.8	-6.1/-6.2	-11.4/-11.1	-1.3/-0.9	-12.4/-12.1
9:29:01	1.6/1.6	-5/-3.8	-8.8/-8.7	-0.2/0.8	-7.8/-7.8
10:29:01	2/2.6	-3.1/-1.4	-5.4/-6.4	1.7/4.5	-2.6/-3
11:29:01	1/0.5	-1.2/0.6	-4.3/-4.5	3.7/6.2	0.5/1.2
12:29:01	0.5/0.3	0.5/2.7	-1.4/-0.1	6.4/10.1	5.2/7.3
13:29:01	3/5	1.5/2.6	0.2/3.4	10.1/17.9	7.8/14
14:29:01	1/2.1	2.1/4.1	0.8/6.4	11.4/20.7	6.4/16.1
15:29:01	1.8/4	3.6/5	-0.4/4.8	10.3/16.4	6.6/19.3
16:29:01	1/1.4	3.7/4	-1.9/0.4	9.3/11.2	5.3/12
17:29:01	-0.6/-1.2	2.9/2.9	-3.8/-4.2	6/5.9	2.5/4.4
18:29:01	-2.1/-2.6	1.9/1.8	-5.9/-6.7	2.1/1	-1/-1.8
19:29:01	-3.1/-3/5	1.3/1	-7.4/-8.4	0/-0.7	-3.6/-4.5
20:29:01	-4.3/-4.9	0.8/0.7	-8.4/-9.3	-0.9/-1.2	-5.5/-6.2
21:29:01	-5.1/-5.5	0.4/0.3	-10.1/-10.9	-2.1/-2.5	-6.9/-7.5
22:29:01	-5.6/-5.9	0.2/0.2	-11.2/-11.5	-3.3/-3.7	-8/-8.6
23:29:01	-6.2/-6.5	0.5/0.6	-12.2/-13	-4/-4.4	-9/-9.5

<표 103> 시험체 내·외부 온도 데이터 Ⅱ (매월 1일/ 15일, 단위: ℃)

시간대	2월15일 (2015)	3월1일 (2015)	3월15일 (2015)	4월1일 (2015)	4월15일 (2015)
0:29:01	-5.7(내부) /-6.2(외부)	1.1(내부) /1.1(외부)	-3.3(내부) /-4(외부)	11.8(내부) /11.7(외부)	6.2(내부) /6.3(외부)
1:29:01	-6.4/-6.7	1.6/1.7	-4.3/-4.9	11.7/11.7	6.2/6
2:29:01	-6.5/-6.2	1.3/1.5	-5.1/-5.6	11.6/11.7	6.1/5.8
3:29:01	-4.8/-4.2	1.7/1.9	-5.6/-6.2	11.6/11.5	5.7/4.9
4:29:01	-3.3/-3	1.5/1.4	-6.2/-6.6	11.5/11.5	5.3/4.6
5:29:01	-2.8/-2.6	0.9/0.7	-6.5/-7	11.5/11.5	5/4.6
6:29:01	-3.4/-4.1	0.7/0.5	-6.9/-7.4	11.4/11.4	5.1/5
7:29:01	-4.5/-5.3	0.5/0.7	-5.9/-5.5	11.4/11.6	5.7/6
8:29:01	-4.3/-4.1	0.8/1.1	-1.3/-0.8	11.4/11.4	6.6/7.3
9:29:01	-1.1/-0.1	0.9/1.1	3.1/3.7	11/10.5	7.9/9.5
10:29:01	2.9/4.7	2.5/4	8.5/8.8	10.2/9.8	10.7/12.4
11:29:01	7.6/9.6	5.1/6.2	11.8/11.7	10.4/11.7	13.4/14.4
12:29:01	12.9/15.4	7.9/8.8	14.1/17.1	11/11.4	16.9/19.2
13:29:01	15.3/20.9	8.1/12.5	15.4/20.8	11.9/13.3	20.4/22.1
14:29:01	14.3/20.2	9.3/11.4	16.1/25.3	14.2/21.7	22.6/25.1
15:29:01	13.8/19.2	8/10.2	15.3/20.4	17.5/28	23.9/27.5
16:29:01	12.9/15.1	7.2/9.6	13.9/18.6	19.5/29.4	24.3/26.7
17:29:01	10.9/11.9	6/6.2	12.4/14.1	19.2/19.9	22.8/21.7
18:29:01	8.7/8.9	4/3.6	10/9.8	17/16.8	19.7/17.1
19:29:01	6/5.9	2.6/2.2	6.5/5.7	14.8/13.2	15.6/12.4
20:29:01	5.9/6.8	1.4/0.9	4/3.2	13.1/12.2	12.2/9.8
21:29:01	7.9/8	0.2/-0.5	1.5/0.5	12.1/11.5	9.7/8
22:29:01	8.1/7.8	-0.4/-0.7	-0.3/-1.3	11.3/10.9	7.6/6.4
23:29:01	7.7/7.4	-1.9/-2.5	-2/-3	10.3/10	6.3/5.7

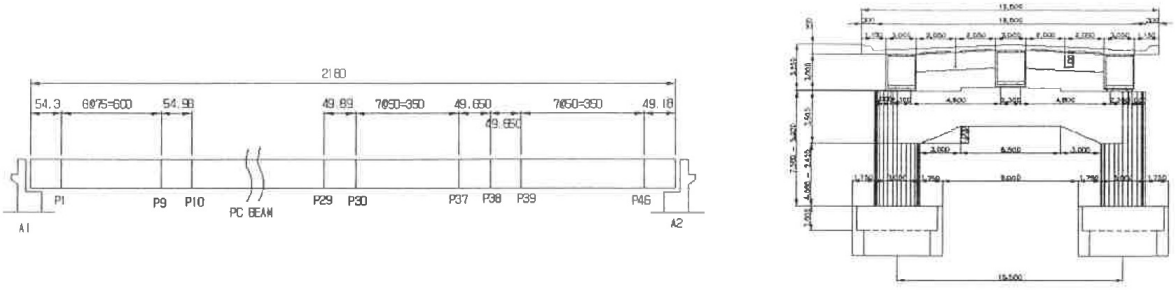
<표 104> 시험체 내·외부 온도 데이터 Ⅲ (매월 1일/ 15일, 단위: ℃)

시간대	5월1일 (2015)	5월15일 (2015)	6월1일 (2015)
0:29:01	14.8(내부) /14.3(외부)	20.4(내부) /19.9(외부)	13.1(내부) /12(외부)
1:29:01	13.6/12.7	20.1/20.6	12.2/11.4
2:29:01	12.6/11.9	20/20.1	11.4/10.7
3:29:01	11.8/11.2	19.9/19.8	10.8/10.3
4:29:01	11.1/10.7	19.6/19.3	10.6/10.4
5:29:01	10.6/10.3	19.2/18.7	10.4/10.6
6:29:01	10.4/10.9	19/18.3	12/13.2
7:29:01	12.4/13.8	18.9/19.5	15.4/18
8:29:01	15.8/18.4	19.8/22.4	20.4/23.7
9:29:01	19.5/23.1	21.4/21.7	24.9/28.5
10:29:01	24.6/27.6	21.9/22.1	28.5/31.2
11:29:01	28.9/29.8	23.9/26.6	31.2/33.7
12:29:01	31.9/32.7	25.9/27	33.2/35.2
13:29:01	34.1/34.9	27/28.3	34.5/36.8
14:29:01	35.5/39.1	27.7/27	34.8/38.3
15:29:01	35.9/41.4	27.4/26	34.6/41.1
16:29:01	35.8/39.7	26.4/24.3	34.6/41.9
17:29:01	34.7/36.7	24.9/22.4	33.7/40.3
18:29:01	32.1/30.6	23.3/21.2	31.3/32.4
19:29:01	28.4/24.9	21.5/19.4	28/25.9
20:29:01	24.3/21.4	19.7/18.1	24.5/21.9
21:29:01	21.1/18.6	18.1/16.8	21.1/19
22:29:01	18.7/17.6	16.7/15.7	18.5/16.7
23:29:01	17.1/16.6	15.5/15.1	16.8/15.5

8. 현장 샘플 시공

가. 샘플 시공 계획

개발된 수용성 부식억제제와 기화성 부식억제제는 신양수대교에 샘플 시공하는 것으로 계획하였다.



<그림 184> 신양수대교의 단면

신양수대교는 <그림 184>와 같이, 3개의 box girder로 구성되어 있으며, 그 제원은 <표 105>와 같다.

<표 105> 신양수대교의 제원

신양수대교		
위치	경기도 남양주시 조안면 조안리 양서면 용담리	
준공년도	1998년	
구조	상 부	steel box girder + precast concrete beam
	하 부	라멘조
	설계 차량하중	표준트럭하중 1등급(DB 24)
크기	교 장	2,180 m
	총 폭	19.5 m
	경간수	47 개
	최대 경간장	75 m

3개의 box girder 가운데, <그림 185>에서 보듯 하부에 위치한 두 곳의 box girder 내부에는 개발된 수용성 부식억제제와 기화성 부식억제제를 함께 샘플 시공하고, 남은 한 곳의 box girder 내부에는 수용성 부식억제제만을 샘플 시공하여 그 적정성을 확인할 수 있도록 계획하였다. 특히, 적정한 두께의 수용성 부식억제제의 적용성을 찾기 위해 수용성 부식억제제(두께 50㎛)와 기화성 부식억제제 적용 부위를 따로 두었다 (<그림 185>의 붉은색 표시구간).



<그림 185> 신양수대교 샘플 시공 개소 (총 3개소)

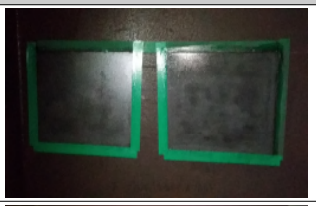
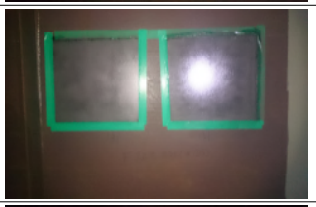
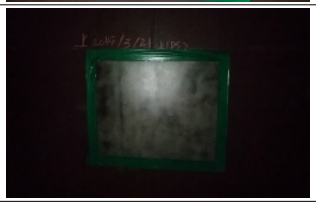
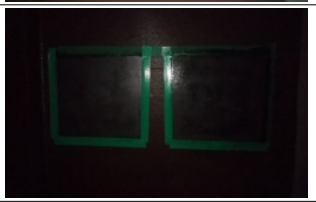
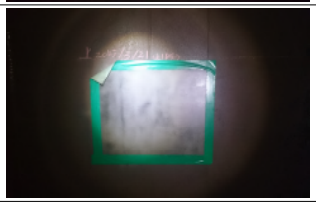
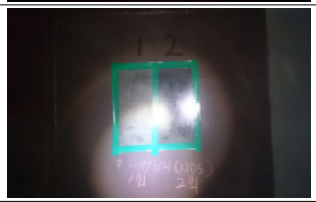
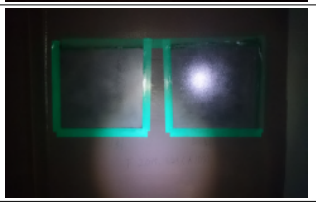
샘플 시공은 신양수대교의 box girder 내부로의 출입과 샌드블라스트 작업동선 및 기존의 다른 시험이 시행되고 있음을 고려하여, 신양수대교의 북단에 위치한 box girder 내부에 각각 크기 700 mm X 700 mm (수용성 부식억제제와 기화성 부식억제제 적용구간)와 코팅 두께별 350 mm X 700 mm (수용성 부식억제제 적용 구간)으로 비교적 작은 규모를 계획하였다.

나. 샘플 시공 분석

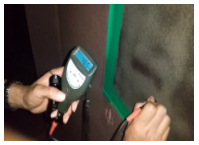
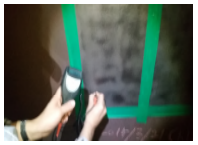
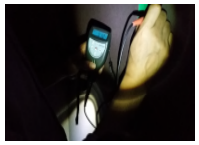
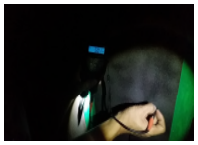
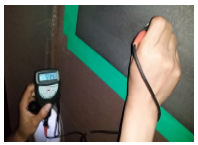
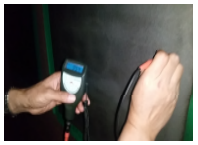
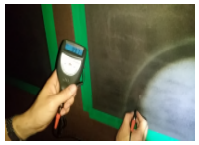
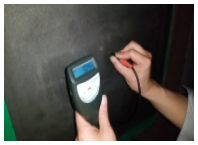
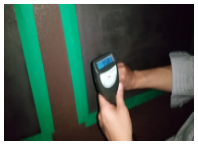
시공된 곳은 Mock-up test의 경우에서와 같이, 최악의 상황을 고려해(겨울철 제설작업 및 해안가에 위치한 무도장 내후성강 교량 등) 10%의 염수를 8주간에 걸쳐 매주 시공면에 분무하고 주요결과로 주별로 수용성 부식억제제 코팅면의 변화 상태를 살펴보았으며, 2주 간격으로 각 구간별 임의의 3개소에 대한 수용성 부식억제제의 코팅 두께를 측정하여 두께 변화 추이를 확인하였다. 주 별 샘플 시공 면의 주요결과는 <표 106>과 같으며, 각 구간별 코팅 두께 변화는 <표 107>-<표 108>과 같다.

또한, 시공 후 12주가 지난 시점에는 코팅면의 부착성능에 대한 성능을 검증하였으며, 코팅면의 부착력에 대한 시험은 기존 도장면의 도막 두께에 따른 바둑판 눈금-에릭슨 시험(KS M ISO 2409)을 응용하여 투명 접착 테이프를 코팅면에 밀착시킨 후 떼어내어 코팅면의 손상여부를 확인함으로써 이뤄졌다.

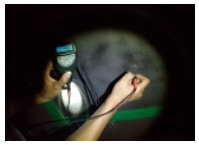
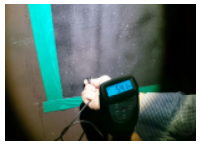
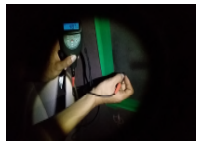
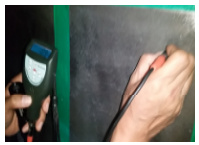
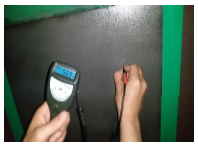
<표 106> 주 별 코팅면 변화 추이

주	수용성(50㎛)+기화성	수용성	수용성(50, 100㎛)+기화성
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			

<표 107> 격주 별 코팅 두께 측정값 I (단위: ㎛)

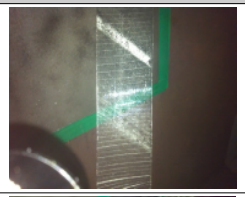
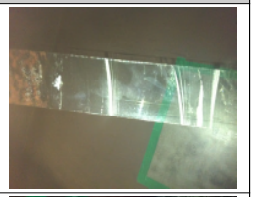
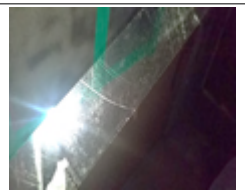
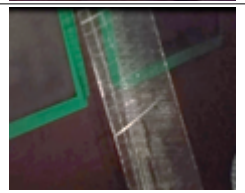
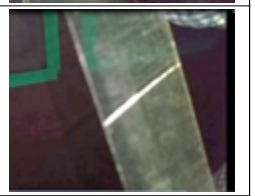
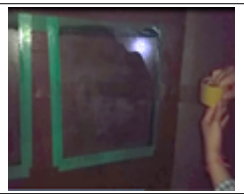
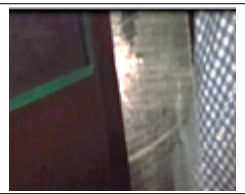
구분		2주 경과				4주 경과			
		측정값 1	측정값 2	측정값 3	평균값	측정값 1	측정값 2	측정값 3	평균값
상행선 방향	수용성 (50㎛) + 기화성	 54.7	 53.2	 47.1	51.67	 45.8	 52.2	 53.3	50.43
중앙 부위	수용성 (50㎛)	 46.5	 57.2	 58.2	53.97	 51.2	 58.4	 50.1	53.23
	수용성 (100㎛)	 95.5	 116	 97.5	103	 99.1	 101	 104	101.37
하행선 방향	수용성 (50㎛) + 기화성	 45.3	 48.5	 52.9	48.9	 51.5	 54.4	 56	53.97
	수용성 (100㎛) + 기화성	 94.3	 109	 95.4	99.57	 99.7	 104	 95.8	99.83

<표 108> 격주 별 코팅 두께 측정값 Ⅱ (단위: ㎛)

구분		6주 경과				8주 경과			
		측정값 1	측정값 2	측정값 3	평균값	측정값 1	측정값 2	측정값 3	평균값
상행선 방향	수용성 (50㎛) + 기화성	 55.6	 54.1	 49.6	53.1	 50.7	 52.8	 54.1	52.53
중앙 부위	수용성 (50㎛)	 48.7	 50.8	 53.4	50.97	 57	 48.7	 52.2	52.63
	수용성 (100㎛)	 100	 99.3	 109	102.77	 108	 95.2	 98.6	100.6
하행선 방향	수용성 (50㎛) + 기화성	 56.9	 47.2	 49.6	51.23	 48.9	 49.7	 53.2	50.6
	수용성 (100㎛) + 기화성	 101	 102	 105	102.67	 97.7	 101	 100	99.57

상기표에서 보듯 시간 이력과 샘플 시공 코팅면의 변화간의 관련성은 전체 시험구간에서 거의 관찰되지 않았으며, 이는 수용성 부식억제제만을 적용해도 그 부식억제 성능이 제대로 발휘하고 있을 의미한다. 더불어, <표 109>에서 보듯 부착시험결과 전체 시험구간에서 코팅면의 손상은 전혀 발견되지 않았다.

<표 109> 코팅면 부착 시험

구 분		수평 방향			수직 방향		
		부착	탈착	결과	부착	탈착	결과
상행선 방향	수용성 (50㎛) + 기화성						
중앙 부위	수용성 (50㎛)						
	수용성 (100㎛)						
하행선 방향	수용성 (50㎛) + 기화성						
	수용성(100㎛) +기화성						

제 3 장 최종 연구성과 및 적용실적

1. 부식억제제 및 희생양극 실링재

국내외 사용되는 총 9종의 대표적인 수용성 부식억제제에 대한 성능평가를(유해성, 강재 부식성, 5%/10% NaCl 침지시험, 피막 항온항습시험 등) 통해 각각의 특성을 분석하여 검토하고 이의 문제점을 개선하고자 (i) dicyclohexylammonium, sodium benzoate, sodium nitrite, ammonium benzoate 등으로 구성된 유기계 방청제와 수용성 폴리우레탄(PU 147)과 수용성 에폭시 수지(KWER 728-40) 등으로 구성된 수용성 코팅제 43종, (ii) 염수 등에 대해 용해도가 작은 고분자계 방청제를(HALOX 570과 DS 106-morpholine) 수용성 코팅제에 첨가한 16종, (iii) 유기계 방청제와(Corfree M1, sodium benzoate) 고분자계 방청제를 혼용한 39종, (iv) 무기계 방청제와 기타 첨가제를 혼용한 49종의 서로 다른 부식억제제가 먼저 조성되었다. 이에 대한 성능 시험을 통해 가장 내구성이 양호한 무기계 방청제 및 첨가제가 혼용된 6종의 수용성 부식억제제를 도출하고, 본 연구를 통해 정립된 성능 평가 방법에 따른 시험을 실시하여 최적화 시제품이 개발되었다. 또한, 기존 기화성 부식억제제가 금속에 직접 접촉될 때 발생하는 발청 및 변색의 문제점을 보완하고자, 아질산염 나트륨/ 유기계 첨가제/ 유기산염계 방청제 등으로 조성된 3종의 서로 다른 기화성 부식억제제를 개발하고, 성능 시험 방법을(Jar test, 온습도 사이클링에 의한 방청 내구성 등) 통해 최적화 시제품이 개발되었으며, 부수적으로 이질재 볼트 접합과 용접 시에 발생할 수 있는 접합부의 부식억제를 위해 zinc powder가(HALOX사 SZP-391) 첨가된 희생양극 실링재가 개발되었고 그 기본적인 성능 또한 확인하였다.

2. 시험 평가 방법 및 지침서(안)

개발된 시제품은 앞서 살펴본 바와 같이, (i) Mock-up test와 (ii) 신양수대교 현장 샘플 시공을(3개소) 통해 그 적용성을 확인하였으며 연구과제의 최종 성과물인 (i) 개발된 부식억제제와 희생양극 실링재의 성능 평가 방법, (ii) 방식 설계 지침서, (iii) 유지관리 지침서는 각각 독립적으로 그 역할을 수행할 수 있도록 [부록 1] - [부록 3]과 같이 별도로 작성되었다.

3. 주요 연구성과

3개년에 걸쳐 수행된 연구의 연차별 주요 연구성과 계획 및 실적현황은 <표 110>과 같으며, 계획 대비 실적 100%를 달성하였다.

<표 110> 연차별 주요 연구성과 계획 및 실적현황

구분	성과 계획	실적 현황
1차년도	- 국내 학술지(등재지): 게재 2건 - 특허 출원: 1건 - 세미나 개최: 1건	- 국내 학술지(등재지): 게재 2건 - 특허 출원: 1건 - 세미나 개최: 1건
2차년도	- 국내 학술지: 게재 2건 - 특허 출원: 2건 - 국내 학술 발표: 1건 - 세미나 개최: 1건	- 국내 학술지: 게재 3건 - 특허 출원: 2건 - 국내 학술 발표: 2건 - 세미나 개최: 1건
3차년도	- 국내 학술지(등재지): 게재 1건 - 세미나 개최: 1건	- 국내 학술지(등재지): 게재 2건 - 세미나 개최: 1건

제 4 장 연구목표 달성 및 효과

제 1 절 연구개발 최종목표 달성도

본 과제의 최종목표는 국내 무도장 내후성강 교량의 국내환경대응형 방식기술 개발을 통한 방식 기준 및 유지관리 지침 개발을 통하여 기존 무도장 내후성강 교량에서의 국부부식을 예방 및 유지관리함으로써 교량의 기능을 100% 발휘할 수 있게 하고 국민의 안전성을 증진하는 것을 목표로 하여 수행되었으며, 다음의 내용으로 구성되었다.

(1) 국내 무도장교량의 문제점에 대해서 개발, 적용할 수 있는 기술 자료를 집대성하고, 이를 통해 기존 및 신설 무도장 교량에 적용할 수 있는 방식 기술을 개발한다.

(2) 개발된 기술에 대한 성능평가방법을 국내의 공인 기술 분석기관을 통해 정립하고 그 평가를 통해 기술을 인정받고, 보완 사항을 개선하여 실용 기술로 만든다.

(3) 국내 무도장 교량의 환경 대응형 방식기술 개발을 통한 Box Girder 내측의 부식환경을 개선하고, 외부환경에 대해서 방식 설계 기준 및 유지관리 지침 개발을 통하여 적합한 설계 및 유지관리가 되도록 한다.

상기 연구개발 목표에 부합되는 성과물과 이의 성격은 <표 111>과 같다.

<표 111> 연구 성과물과 이의 성격

주요 연구분야	연구 성과물	비 고
Ⅰ. 국내환경 대응형 내후성강 교량 부식방지기술 개발	1. 기화성 부식억제제 및 방식기법 개발	시제품
	2. 수용성 부식억제제 및 방식기법 개발	시제품
	3. 희생양극 실링재 및 처리방법 개발	시제품
Ⅱ. 부식방지기술 적용 무도장 강교량 Mock up Test를 통한 효과확인	1. 방식기능 시험결과	기술평가
	2. Mock up test결과	기술평가
Ⅲ. 개발된 부식억제제 및 실링재의 시험평가 방법 정립	시험 평가 방법(안) 개발	기술제안
Ⅳ. 무도장 내후성강 교량의 지침(안) 개발	1. 방식설계지침(안) 개발 2. 방식유지관리지침(안) 개발	기술제안

곧, 본 연구를 통해, 수용성/기화성 부식억제제 각 1종 및 희생양극 실링재가 개발 완료되었으며, 더불어 이에 대한 시험평가 방법[부록 1]과 방식설계지침서[부록 2] 및 방식유지관리지침서[부록 3]가 개발되었다.

제 2 절 연구개발 성과의 기술적 효과분석

현재까지 국내의 부식방지 기술은 유럽이나 미국, 일본 등의 선진국에 비해 체계적으로 연구되지 않은 분야로 특히, 무도장 내후성강 교량의 경우 일반 강교량 설계지침에 따라 건설되고 있다. 하지만, 일반 강교량의 경우, 방청도장을 통해 부식을 방지하고 있고, 통상 5년의 주기로 재도장을 통해 유지관리가 되고 있는 반면, 무도장 내후성강 교량은 자연 발생한 녹층의 안정화가 전제되어야 함에도 불구하고, 별도의 방식설계지침과 유지관리지침 없이 설계/건설되고 있다. 특히, Box Girder형의 무도장 내후성강 교량의 경우에 그 내부는 녹층이 안정화되기 어려운 상황으로 별도의 방식기법이 필요하다.

본 연구개발을 통해 개발된 수용성 부식억제제는 <표 112>과 같이, 기존의 강교량에 적용되는 중방식 도장의 3단계 시공(하도/중도/상도)과는 달리 1) 바탕면의 직접 코팅을 통해 이뤄지는 것으로 2) 인체에 유해한 성분이 없음을 성분분석을 통해 확인하였으며, 3) 그 두께 또한 50~100㎛ 정도로 한 번의 시공으로 이뤄질 수 있는 장점이 있다. 한편, 개발된 기화성 부식억제제는 기존 제품과 비교해, 금속과 접촉상태에서 접촉면의 발청 및 변색이 없고 방청성능을 만족시키는 장점이 있음을 실험을 통해 규명하였으며, 부가적으로 이종 금속간의 접합부와 용접부의 부식 방지를 위해 희생양극 실링재도 개발되었다.

<표 112> 수용성 부식억제제 시공성 비교

구분		일반 강교량 중방식 도장	기술제품 적용 (무도장 내후성강 교량)
교량 내부	바탕면	SSPC-SP10	SSPC-SP6 ※ SSPC-SP10 보다 낮은 단계
	공정 (공장)	· 샵 프라이머 도포: 20㎛(무기질 아연분말) · 2차 표면처리: SSPC-SP10 · 제1층 도장: 75㎛ (무기질 아연분말도료) · 제2층 도장 + 제3층 도장: 100㎛ (미스트 코트 + 역청질계 도료)	· 수용성 부식억제제 도포: 100㎛ · 기화성 부식억제제 거치: 300g/m^3
교량 내부 볼트 및 연결판	바탕면	연결판: SSPC-SP3 볼트: 화성피막처리	연결판: SSPC-SP6
	공정 (현장)	· 제1층 도장: 75㎛ (에폭시 프라이머) · 제2층 도장: 100㎛ (후막형 에폭시계 도료)	· 수용성 부식억제제 도포: 50㎛ · 희생양극 실링재 (볼트와 연결판 접촉면 주위): 최소 6㎜ 깊이로 충전

개발 시제품의 성능규명과 적용성 검토를 바탕으로 제안된 방식설계지침서와 방식유지관리지침서는 국내 부식/방식 분야 기술개발 활성화에 이바지할 수 있을 것으로 기대되며, 특히, 무도장 내후성강 교량의 기능과 그 특성(유지관리비용절감과 환경오염문제 저감)을 십분 활용하는 데 기여할 수 있을 것으로 사료된다. 덧붙여, 본 연구를 통해 개발된 부식억제제는 방재신기술 인증이 추진될 예정이다.

제 3 절 연구개발 성과의 경제·산업적 효과분석

부식으로 인한 경제적 손실은 주요 공업국의 경우, GNP의 1.5~6%를 차지할 정도로 매우 높다[11), 42)]. 이러한 막대한 경제적인 손실 외에도 부식은 안전사고의 주요 원인이 되고 있다 (최악의 사고로 1984년 인도의 Bhopal disaster의 원인 중 하나로 non-stainless steel pipeline의 부식이 규명된 바 있음).

무도장 내후성 강재는 일반 강재에 니켈, 크롬, 카파 등을 미량 합금하여, 녹의 안정화(stabilization of rust)를 통해 부식의 진행을 억제시켜 내식성을 확보한 것으로 교량에 적용 시 도장작업으로 생길 수 있는 환경오염문제를 방지하고, 유지관리가 용이한 장점을 갖고 있다. 하지만, 무도장 내후성 강재의 장점을 살리기 위해서는 녹의 안정화가 전제되어야 하고, 그렇지 않을 경우, 부식으로 인해 구조물의 안정성이 오히려 위협받을 수 있으며, 특히, 녹의 안정화에 취약한 내부 구조를 갖는 무도장 내후성강 밀폐형 Box Girder 교량의 경우, 부식 취약부에 대한 방식기술이 필요한 실정이다. 비록, 성수대교 붕괴 이후 유지관리에 대한 중요성이 높아졌지만, 예방적인 유지관리를 실시하는 사례는 드물고 아직까지 사후 보전 차원의 유지관리가 많기 때문에 보수·보강에 막대한 비용이 들거나 이미 적절한 보수·보강 시기를 놓쳐 철거·개축하는 사례를 당산철교와 양화대교를 통해 경험한 바 있다.

본 연구개발의 성과로 도출된 무도장 내후성강 밀폐형 Box Girder 교량의 내부 부식을 방지하는 수용성/기화성 부식억제제와 희생양극 실링재는 무도장 내후성 강재의 특성을 십분 발휘할 수 있게끔 부식 취약부에 적용하는 것으로 그 적용이 단순한 장점이 있으며, 이에 근거한 방식 설계지침서 및 유지관리 지침서는 무도장 내후성강 교량의 전반에 적용될 수 있는 것으로 다음의 경제적·산업적 효과를 가질 수 있는 것으로 분석된다.

- 강재량 약 5,974톤의 박스거더 교량의 경우, 강교제작과 관련한 공종에 대한 비용을 산정했을 때, 무도장 내후성강 교량의 제작비 지수는 일반 강교량을 100으로 했을 때, 100.5 정도였으나, 수명기간비용의 측면에서 50년 공용기간의 총비용을 고려하면 일반 강교량 재도장 비용 총계가 약 148로 무도장 강교 초기 제작비(100.5)의 1.5배에 이르는 것이 조사된 바 있으며[27),36)], 개발된 부식억제제는 그 비용이 내후성강에 있어 녹의 안정화과정을 무시하고 방치시키는 것보다는 더 드나, 일반 강교에 비해 수명기간비용에서 장점이 있을 것으로 분석됨
- 특히, 수용성 부식억제제는 그 공정이 기존 일반강교의 중방식 도장의 시공방법에(3단계 시공-하도, 중도, 상도) 비춰 바탕면 처리 후, 100㎛ 두께의 1회 코팅으로 공정이 축소되어 현장작업량이 크게 감소되고 노무비에 있어 경제성이 있다.
- 개발된 수용성 부식억제제의 성분은 인체에 무해한 성분으로 구성되어있어, 친환

경 교량건설에 이바지할 것으로 기대됨

- 본 연구의 최종 연구산출물인 무도장 내후성강 교량의 방식설계 지침서 및 방식 유지관리 지침서는 연구개발 시제품인 수용성 부식억제제, 기화성 부식억제제 및 희생양극 실링재의 적용에 대한 것으로, 향후, 무도장 내후성강 교량의 녹 안정화 과정이 어려운 부위에 대한 각 종 부식억제제 개발과 그 적용에 대한 연구 및 상업화에 있어 기본 초석을 제공할 수 있을 것으로 기대됨

제 4 절 연구개발 성과의 정책적 효과분석

○ 미국의 경우, 각 주 교통부에서는 무도장 내후성강 교량이 box girder나 밀폐된 튜브 형태로 설계되어 있을 경우, 그 내부는 반드시 도장을 하도록 되어 있다[38)-40)]. 또한, 미연방 고속도로 관리국[41)]에서는 일반강종과 무도장 내후성강종의 유지관리 시나리오에 따른 생애유지비용 분석에 대한 내용을 아래의 <표 113>과 같이 제시한 바 있다.

<표 113> 블라스팅 도장공 산정

Scenarios	Costs
A709 grade 50 steel with shop-applied zic primer and two field topcoats. Full removal and repaint every 20 years.	7% premium for shop applied primer, $1.61/ft^2 for 2 field top coats, $6.60/ft^2 for each repainting.
A709 grade 50W weathering steel, maintenance painting at selected areas beginning year 10.	4% premium for weathering steel, $3.70/ft^2 for maintenance painting.
A709 grade 50W weathering steel, full blast and paint at year 15 and thereafter.	4% premium for weathering steel, $ 6.60/ft^2 for repaint.
A709 grade 50 with shop primer, periodic maintenance, and full repaint at 30 years.	7% premium for shop prime, $1.61/ft^2 for 2 field top coats, $3.70/ft^2 for maintenance painting, %6.60/ft^2 for full repaint.
A709 grade 50 with shop applied metalized coating, maintenance painting at 30 years, repaint at 50 years and thereafter.	15% premium for metalizing, $3.70/ft^2 for maintenance paint, $6.60/ft^2 for repaint.
A709 grade 50W weahtering steel, properly detailed with maintenance painting in corrosive ares every 20 years.	4% premium for weathering steel, $3.70/ft^2 for maintenance painting.

앞서 살펴본 미국의 경우에서처럼 무도장 내후성강 교량 및 무도장 내후성강을 도로에 적용하는 데 있어 구체적이고 명료한 각 주 교통부의 조항과 연방 고속도로 관리국의 설계지침은 지속적인 연구과제에 대한 결과를 반영한 것으로[43)-48)], 본 연구를 비롯한 무도장 내후성강에 대한 지속적인 연구를 통해, 향후, 국내 무도장 내후성강 및 이를 적용한 교량에 대한 정책 마련에 근간이 될 수 있을 것으로 사료된다.

○ 방식기술은 교량을 비롯한 다양한 구조물의 안전수명을 결정짓는 중요 기술로 세계 부식엔지니어링협회(NACE: The National Association of Corrosion Engineers)에서는 <표 114>과 같이 다양한 부식방식 교육을 통해 전문 기술 인력을 양성하여 설계에서 유지관리 전 단계에 걸쳐 부식문제를 기술적으로 해결해 오고 있으며, 본 연구가 국내의 한국부식방식학회에서 진행 중인 민간자격 취득 교육과정 활성화 및 향후 관련분야 국가자격증 신설에도 도움이 되기를 기대함.

<표 114> NACE의 프로그램 및 인증

프로그램	프로그램 인증	내용
Cathodic Protection Program (음극 보호 프로그램)	CP Technician - Maritime	CP 시스템의 이론적 지식, 실무 테스트, 선박 음극 보호 관련 특정 정보 교육
	CP Tester	이론적 지식과 현재의 CP 시스템 모두에서 테스트를 위한 실제적인 기초 교육
	CP Technologist	부식 이론 및 개념, CP 시스템의 유형, 및 고급 필드 측정 기술의 중급 교육
	CP Technologist	음극 보호의 실용적인 응용 프로그램 및 CP 문제 해결 교육
	CP Specialist	디자인 (감쇠 포함) 설계 및 계산의 이론적 개념 교육
General Coatings (일반코팅)	Protective Coating Technician	보호 코팅 기술자는 업무 경험 1~3년 또는 PCS1 이수자로 한정함
	SCAT Technician	코팅, 부식의 지식, 부식 제어 교육
General Corrosion (일반부식)	Corrosion Technician	부식 방지 이론 교육
	Corrosion Technologist	부식 및 부식 방지 이론의 고급 교육
	OCAT Technician	고정 된 해양 구조물에 서비스 점검 및 유지 보수 계획의 요소 해결 교육
	Refining Corrosion Technologist	정제 처리 장치 고유의 부식 메커니즘
	Senior Corrosion Technologist	모든 학문과 실용적인 지식의 최고 수준을 보장하기 위해 기술 경험과 기술 교육을 결합한 교육

Pipeline Industry (파이프 라인산업)	Internal Corrosion Technologist	전기 화학적 부식 원리의 이해, 내부 부식 제어 프로그램 모니터링 필드 교육
	PCIM Technician	무결성 관리 프로그램 구현과 함께 무결성 평가를 수행하기 위한 교정 기술 교육
	PCIM Technologist	PCIM 2 인증 파이프라인 시스템에 대한 무결성 관리 프로그램의 실행과 관리 교육
	Senior Internal Corrosion Technologist	전기 화학적 부식 원리의 완전한 이해, 내부 부식 문제 및 내부 부식 무결성 관리 시스템의 시정 조치와 완화 기술교육
Specialty Program (전문 프로그램)	Chemical Treatment Specialist	부식의 화학적 부식 완화 처리 교육
	Corrosion Specialist	고급 수준의 작업을 수행 할 수 있도록 전문 지식 교육
	Internal Corrosion Specialist	내부 부식 무결성 관리 프로그램 설계· 구현·평가 및 관리 교육
	Material Selection/Design Specialist	부식 완화에 사용되는 재료 선택 교육
	Protective Coating Specialist	행동 현장 조사, 환경 및 건강 문제 등의 교육

제 5 장 연구성과의 활용 및 추가 연구 필요성

본 연구의 최종성과물은 무도장 내후성강 교량의 부식 취약부에 적용할 수 있는 1) 수용성 부식억제제, 2) 기화성 부식억제제, 3) 희생양극 실링재의 부식억제 기술제품 세 가지 개발과 이를 교량에 적용한 4) 방식 설계지침서 및 5) 방식 유지관리지침서 작성으로 구분할 수 있다. 수용성/기화성 부식억제제 개발과정에서 기술제품의 성능 평가방법이 제안되었고 이를 근거로 시험체와 신양수대교 현장의 샘플 시공을 통해 그 적용성이 검토되었다.

개발된 부식억제 기술제품은 무도장 내후성 강재의 장점인 유지관리 비용의 절감과 친환경 교량 건설 목적을 달성하는 데 있어 그 성능을 십분 발휘하여, 국내 무도장 내후성강 교량 건설 활성화에 기여할 수 있을 것으로 보이며, 향후, 방식 관련 연구 활성화와 방식에 대한 국민 관심 증대에도 도움이 될 것으로 기대된다.

또한, 본 과제를 바탕으로 하여 추후 진행되어야 할 연구는 다음과 같다.

1) 화재에 취약한 강재의 특성을 고려한 무도장 내후성 강재 내화성능 검증 및 향상 방안에 대한 연구

2) 과거 안동대학교와[49] 포항산업과학연구원에서[36] 각각 10년과 9년 동안 시행했던 무도장 내후성 강재의 장기간 폭로 시험과 같이 개발된 부식억제 기술제품이 적용된 무도장 내후성 강재의 장기 폭로 시험을 통한 부식억제 기술제품의 장기 성능 평가 연구

3) 지역별 기후 및 산업시설의 특성을 고려한 무도장 내후성강 교량 적용을 위한 부식 특성에 관한 연구

4) 방식 전문 기술 인력의 양성화 방안과 전문기술기준의 제정을 위한 연구 (현재, 한국부식방식학회 주관으로 이뤄지고 있는 민간 부식방식기술자 민간자격취득 교유과정 외에 정부 차원의 강재의 부식 및 방식 문제에 대한 접근을 위한 선행 연구)

5) 부식 억제를 위한 신소재 개발 및 적용에 관한 연구

- Materials and Corrosion(ISSN: 0947-5117), Rare Earth-based Corrosion Inhibitors(ISBN: 978-0-85709-347-9), Corrosion Science(ISSN: 0010-938X) 등에서는 부식 및 방식에 새로운 재료를 적용하는 (희토류 및 고분자 폴리머 등) 연구가 상당수 확인되며, 국내에도 이와 같은 신소재 개발 및 적용의 기초 연구가 필요함

참고문헌

1. 송성수, “포항제철의 기술능력 발전과정에 대한 고찰”, 과학기술정책연구원, 2000
2. 성택룡, 박용명, 경갑수, 길홍배, “무도장 내후성 강교량 해외실태 조사(1/2)”, 한국강구조학회지 14(3), 2002, pp.89-98
3. 성택룡, 박용명, 경갑수, 길홍배, “무도장 내후성 강교량 해외실태 조사(2/2)”, 한국강구조학회지 14(4), 2002, pp.92-98
4. P. Albrecht and A. H. Naeemi, “Performance of Weathering Steel in Bridges”, *NCHRP report 272*, 1984
5. Technical Advisory 5140.22, “Uncoated Weathering Steel in Structures”, *Federal Highway Administration*, 1989
6. 이영민, 백재욱, “강교량의 도장방식에 따른 생애주기비용 사례연구”, 유신기술회보 제16호, pp.121-151
7. K. Isamu, M. Kazuyuki, K. Fmimaru, “橋梁用のミニマ}ムメンテナンス実現のための耐侯性鋼板とその利用技術—社会インフラ資産を支える環境調和型ライフサイクルコスト縮減に対応する厚板—”, JFE 技報 5, pp.31-37
8. Y. Fujii, M. Tanaka, H. Kihira, K. Matsuoka, “Corrosion risk management methods to realize long-term durability of weathering steel bridges”, Nippon Steel Technical Report 91, 2008, pp.58-63
9. V. Krivy, “Design of corrosion allowances on structures from weathering steel”, *Procedia Engineering* 40, 2012, pp.235-240
10. J.R. Davis, “The Effects and Economic Impact of Corrosion”, ASM International, 2003
11. 김종집, “우리나라의 부식 비용조사”, 한국부식방식학회지 7(1), 2008, pp.16-19
12. A.J. Sedriks, “Corrosion of Stainless Steel, 2”, 1996
13. J.S. Halliday and W. Hirst, “The fretting corrosion of mild steel”, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 236(1206), 1956, pp.411-425
14. K. Sieradzki and R. C. Newman, “Stress-corrosion cracking”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 48(11), 1987, pp.1101-1113
15. G. S. Frankel, “Pitting corrosion of metals a review of the critical factors”, *Journal of the Electrochemical Society* 145(6), 1998, pp.2186-2198

16. N. J. Laycock, J. Stewart, R. C. Newman, “The initiation of crevice corrosion in stainless steels”, *Corrosion Science* 39(10), pp.1791-1809
17. 최윤석, 김정구, “이종금속 연결에 따른 침부식(FAC) 특성에 관한 연구”, 대한금속재료학회지 39(9), 2001, pp.1050-1057
18. 강민정, “Al/Fe 이종금속 접합부의 부식특성”, 대한용접·접합학회지 32(4), 2014, pp.55-62
19. P. Pedeferri, “Cathodic protection and cathodic prevention”, *Construction and Building Materials* 10(5), 1996, pp.391-402
20. J. Morgan, “Cathodic Protection”, 1987
21. W. von Baeckmann, W. Schwenk, W. Prinz, “Handbook of Cathodic Corrosion Protection”, 1997
22. 이의호, “무도장 (舞塗裝) 내후성강 (耐侯性綱) 교량의 경제성 분석과 방식대책”, 대한토목학회지 47(6), 1999, pp.83-87
23. 경갑수, “내후성강재의 화학성분 및 기계적성질에 관한 통계적 분석“ 한국강구조학회 논문집 15(2), 2003, pp.147-157
24. 박용명, 성택룡, “특집기사: 구조용 고강도강 및 특수강/무도장 내후성강의 교량 적용에 대하여“, 한국강구조학회지 10(2), 1998, pp.49-57
25. P. Albercht, “Corrosion control of weathering steel bridges”, *Corrosion Forms and Control for Infrastructures* 1137, pp.108-125
26. 김민건, “무도장 교량에 사용되는 내후성강재의 부식 및 피로거동에 미치는 산성안개의 영향“, 대한기계학회 논문집 A 32(1), 2008, pp.13-20
27. 박정렬, “무도장 내후성강의 장기 내식성 및 그 현장즉시측정법“ 한국강구조학회 논문집 16(4), 2004, pp.415-423
28. M. Yamashita, “The long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century”, *Corrosion Science* 36(2), 1994, pp.283-299
29. H. E. Townsend and J. C. Zoccola, “Eight-year atmospheric corrosion performance of weathering steel in industrial, rural, and marine environments“, *Atmospheric Corrosion of Metals, ASTM STP 767,* 133982, pp.45-59
30. Q.C. Zhang, “Corrosion behavior of weathering steel in marine atmosphere”, *Materials Chemistry and Physics* 77(2), 2003, pp.603-608
31. D. Knotkova and J. Vlckova, “Atmospheric corrosion of bolted lap joints made of weathering steel”, *ASTM Special Technical Publication*, 1239, pp.114-136

32. K. Asami and M. Kikuchi, “In-depth distribution of rusts on a plain carbon steel and weathering steels exposed to coastal-industrial atmosphere for 17 years”, *Corrosion Science* 45(11), 2003, pp.2671-2688
33. T. Kamimura, “Composition and protective ability of rust layer formed on weathering steel exposed to various environments”, *Corrosion Science* 48(9), 2006, pp.2799-2812
34. 최병규, “내후성강의 녹층 특성과 내식성 평가에 관한 연구”, 포항공과대학교 대학원 석사학위논문, 2004
35. 마승환, 노영태, 장건익, “무도장 내후성 강 교량의 밀폐형 박스거더 내부의 부식에 대한 고찰”, 한국산학기술학회논문집 16(4), pp.2391-2400, 2015
36. RIST 보고서, “교량용 내후성강의 장기 대기 폭로 시험에 의한 내식성평가, 1994
37. 2014 건설공사 표준품셈 (토목, 건축, 기계설비), 대한건설진흥회
38. Preferred practices for steel bridge design, fabrication, and erection: Texas Department of Transportation, 2015
39. Florida Department of Transportation, “Implementation of Requirements for use of Uncoated Weathering Steel and Coating Systems for Steel Bridges”, 2012
40. Illinois Department of Transportation, “Standard Specifications for Road and Bridge Construction”, 2012
41. Federal Highway Administration, “Steel Bridge Design Handbook: Corrosion Protection of Steel Bridges”, 2012
42. 지식경제부 기술표준원, “KATS 기술보고서”, 2012
43. P. Albrecht, S.K. Soburn, F.M. Wattar, G. Tinklengerg, P. Gallagher, “Guidelines for the use of weathering steel in bridges”, Transportation Research Board, NCHRP report 314, 1989
44. B. McDad, D. Laffrey, M. Damman, R. Medlock, “Performance of weathering steel in TxDOT bridges”, Texas Department of Transportation, 2000
45. P. Albrecht and T.T. Hall, “Atmospheric corrosion resistance of structural steels”, J*ournal of Materials in Civil Engineering* 15(1), 2003, pp.2-24
46. J. McConnell, H.W. Shenton III, D.R. Mertz, D. Kaur, “National review on use and performance of uncoated weathering steel highway bridges”, *Journal of Bridge Engineering* 19(5), 2014, 04014009

47. American Iron and Steel Institute, “Performance of weathering steel in highway bridges-a third phase report”, 1995
48. Federal Highway Administration, “Environmentally acceptable materials for the corrosion protection of steel bridges”, 1997
49. 심규태, 권용혁, 김영식, “부식속도에 대한 참조 표준 작성을 위한 수환경에 따른 각종 금속의 부식특성 평가 - I. 안동지역”, 한국부식방식학회지 8(6), 2009, pp.238-242