T00732092

건설기술혁신사업 제3차년도 최종보고서

GOVP1201010279

R&D / 06건설핵심D08

Land Transpot and Maritime R&D Report

용융도금 및 해수전착코팅에 의해 제작한 콘크리트 강화용 방식철근재료의 실용적 개발 최종보고서

2010 . 03. 15.

주관연구기관 / 비앤티엔지니어링(주)
협동연구기관 / 한국해양대학교

국 토 해 양 부
한국건설교통기술평가원

제 출 문

국토해양부장관(한국건설교통기술평가원장) 귀하

이 보고서를 "용융도금 및 해수전착코팅에 의해 제작한 콘크리트 강화용 방식철근재료의 실용적 개발"의 보고서로 제출합니다.

2010 . 03 . 15

주관연구기관명 : 비앤티엔지니어링(주)
주관연구책임자 : 이 상 민

협동연구기관명 : 한국해양대학교
협동연구책임자 : 이 명 훈

■ 총 괄 연 구 책 임 자	/ 수석연구원 이 상 민	공동연구를 통한 평가 및 분석
■ 주관연구기관 참여연구원	/ 선임연구원 이 호 영	각종 시험분석 및 평가
	/ 연 구 원 홍 상 택	실용생산 프로세스의 개발
	/ 연 구 원 문 남 곤	시험편의 제작 및 시험, 분석
■ 협동연구기관 참여연구원	/ 선임연구원 이 명 훈	기본물성 분석 평가 및 시뮬레이션
	/ 연 구 원 배 일 용	시험편의 제작 및 시험, 분석
	/ 연 구 원 강 준	SEM 및 XRD 분석
	/ 연 구 원 양 정 현	전기화학적 분극 시험, 분석
	/ 연 구 원 김 연 원	전기화학적 분극 시험, 분석
	/ 연 구 원 김 병 구	전기화학적 분극 시험, 분석
	/ 연 구 원 이 훈 성	시험편의 제작 및 시험, 분석
	/ 연 구 원 김 홍 경	시험편의 제작 및 시험, 분석
	/ 연 구 원 허 성 현	시험편의 제작 및 시험, 분석

보고서 요약서

<table>
<tr><td>과제고유번호</td><td>06건설핵심
D08</td><td>해 당 단 계
연 구 기 간</td><td>2008.6.17 ~
2009.12.16</td><td>단 계 구 분</td><td>3차년/
3차년</td></tr>
<tr><td rowspan="2">연 구 사 업 명</td><td>중 사 업 명</td><td colspan="4">건설기술혁신사업</td></tr>
<tr><td>세부사업명</td><td colspan="4">-</td></tr>
<tr><td rowspan="2">연 구 과 제 명</td><td>대 과 제 명</td><td colspan="4">용융도금 및 해수전착코팅에 의해 제작한 콘크리트 강화용 방식철근재료의 실용적 개발</td></tr>
<tr><td>세부과제명</td><td colspan="4">-</td></tr>
<tr><td rowspan="2">연 구 책 임 자</td><td rowspan="2">이 상 민</td><td>해당단계
참 여
연구원수</td><td>총 : 21명
내부: 9명
외부: 12명</td><td>해당단계
연 구 비</td><td>정부:534,000천원
기업:234,000천원
계 :768,000천원</td></tr>
<tr><td>총연구기간
참 여
연구원수</td><td>총 : 21명
내부: 9명
외부: 12명</td><td>총연구비</td><td>정부:870,000천원
기업:346,000천원
계
:1,216,000천원</td></tr>
<tr><td>연구기관명 및
소 속 부 서 명</td><td colspan="2">주관:비앤티엔지니어링(주)
협동:한국해양대학교</td><td>참여기업명</td><td colspan="2">비앤티엔지니어링(주), 금오산업유한회사, 리다산업(주), 케이에스엠기술(주)</td></tr>
<tr><td>국제공동연구</td><td colspan="3">상대국명 :</td><td colspan="2">상대국연구기관명 :</td></tr>
<tr><td>위 탁 연 구</td><td colspan="3">연구기관명 :</td><td colspan="2">연구책임자 :</td></tr>
<tr><td colspan="4">요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)</td><td>보고서면수</td><td>157</td></tr>
<tr><td colspan="6">1. 연구개발 목적
기존 방식철근과는 다른 신개념의 용융아연도금 및 해수전착코팅에 의한 방식철근 개발을 통하여 각종 물리적 열화 및 화학적 열화 환경에 노출된 항만, 수리, 도로분야 적용하여 콘크리트 구조물에 부착성 증진과 철근부식억제를 통한 구조물의 장수명화, 고기능화, 고내구성화 및 친화경측면에서의 제 성능을 증진시키고 관련분야의 기술개발에 기여하는데 목적이 있음.
2. 연구개발 범위
(1) Zn 양의 종류별 적정 용융도금조건 결정 : 전처리, 온도 등
(2) 효율적인 용융도금공정 제어조건 결정
(3) 해수 중 철근전착 코팅 제작 제어 조건 결정
(4) 실용생산 전착코팅 프로세스 및 시스템 개발
3. 연구결과
(1) 최적의 용융아연도금 제어조건 및 제작 프로세스 개발
(2) 최적의 해수전착 코팅 제어조건 및 철근 제작 프로세스 및 시스템개발
(3) 친환경적 제작 프로세스개발 및 시스템 개발 (Pilot scale 수준의 시스템개발)
(4) 촉진열화시험 및 실물모형시험에 의해 방식성능과 내하성능을 검증하여 경제성 있는 방식철근 개발</td></tr>
<tr><td rowspan="2">색 인 어
(각 5개 이상)</td><td>한 글</td><td colspan="4">콘크리트 / 철근 / 부식방식 / 용융도금법 / 전착</td></tr>
<tr><td>영 어</td><td colspan="4">concrete / reinforced steel / corrosion protection / hot dipping method / electrodeposition</td></tr>
</table>

요 약 문

Ⅰ. 제 목

용융도금 및 해수전착코팅에 의해 제작한 콘크리트 강화용 방식철근재료의 실용적 개발

Ⅱ. 연구개발의 목적 및 필요성

최근에는 토목건축 구조재로서 널리 사용되고 있는 콘크리트가 시간경과는 물론 가혹해지는 사용환경에 따라 염해나 콘크리트 중성화 등으로 인한 콘크리트의 열화나 균열로 철근부식 등의 발생이 증가하면서 구조물의 안전보장과 더불어 LCM(Life Cycle Management) 문제가 제기되고 있는 실정이다.

지금까지 전세계적으로 이와 같은 문제를 해결하기 위한 방법으로 철근에 에폭시 피복을 하거나 전기방식(Cathodic Protection)방법 혹은 일부에서는 스테인리스강 철근 등을 제작하여 구조물을 시공하기도 한다. 한편, 이들 방법 중 에폭시 피복 철근은 취급 중 피복자체가 손상되기 쉬운 결함으로 인해 콘크리트내에 심각한 국부부식 문제를 야기하고 있고, 전기방식의 경우는 원리적으로 간단하나 적용상의 어려움이 있는 상황이다. 또한 스테인리스강 철근의 경우는 고가이고 적용상의 한계 등으로 아직도 해결해야 할 과제들이 남아 있는 것이 현실이다.

본 연구에서는 근본적으로 콘크리트 구조물의 안전유지를 확립하기 위한 새로운 방안으로 여러 가지 환경조건 중에서도 철근자체를 보호할 수 있는 여러 가지 고효율의 용융아연 도금이나 해수환경 중 존재하는 Ca과 Mg화합물 중심의 석회질 성분(Calcareous deposits)을 환경친화적인 전착(Electrodeposition) 방법으로 코팅하여 콘크리트 강화용 철근 재료의 방식성을 유도할 수 있는 실용적인 개발을 하고자 한다. 콘크리트 구조물의 장수명 및 안전유지를 근본적으로 확립하기 위한 새로운 방안으로 여러 가지 환경조건 중에서도 철근자체를 보호할 수 있는 고효율의 여러 가지 용융아연 도금이나 해수환경 중 존재하는 Ca과 Mg화합물 중심의 석회질 성분(Calcareous deposits)을 환경친화적인 전착(Electrodeposition) 방법에 의해 코팅함으로서 콘크리트 강화용 방식철근 재료를 실용적으로 개발한다.

Ⅲ. 연구개발의 내용 및 범위

본 연구에서는 근본적으로 콘크리트 구조물의 안전유지를 확립하기 위한 새로운 방안으로 여러 가지 환경조건 중에서도 철근자체를 보호할 수 있는 고효율의 용융아연 도금이나 해수환경 중 존재하는 Ca과 Mg화합물 중심의 석회질 성분(Calcareous deposits)을 환경친화적인 전착(Electrodeposition) 방법으로 코팅하여 콘크리트 강화용 철근 재료의 방식성을 유도할 수 있는 실용적인 개발을 하고자 한다.

Ⅳ. 연구개발결과

가. Zn 양의 종류별 적정 용융도금조건 결정 : 전처리, 온도 등

나. 효율적인 용융도금공정 제어조건 결정

다. 해수 중 철근전착 코팅 제작 제어 조건 결정

라. 실용생산 전착코팅 프로세스 개발

Ⅴ. 연구개발결과의 활용계획

가. 기술적 측면

(1) 철근에 용융아연도금 및 해수 전착 코팅에 의한 방식 적용을 통하여 일반 환경은 물론 염해, 중성화 등이 출현할 수 있는 각종 환경 중에서도 철근 콘크리트의 부착성 증대나 부식 및 열화 감소 등의 효과 개발에 대한 중대한 성과를 창출함은 물론, 이에 따라 콘크리트 구조물의 수명연장, 안전보장 및 유지관리 간단 등을 도모하였다.

(2) 새롭고 다양한 형태의 용융 도금 프로세스 및 환경 친화적인 해수 전착 프로세스에 의한 전기화학적 신코팅 방식의 자체 개발 성과는 물론, 관련 응용 분야의 개발에 대한 파급 효과의 기대 가능하였다.

(3) 최근 건설공사의 환경경제성평가(LCA, Life Cycle Assesment)로 건설환경규제가 강화되었으며 이에 대응하기 위해 건설현장에 사용되는 모든 재료 및 전과정에서 친환경적 재료사용을 권장하고 있는바 본 연구과제에서 개발된 철근을 사용하여 저탄소 녹색성장의 효과를 기대하였다.

나. 경제·산업적 측면

(1) 현재 제한적인 사용과 효과 그리고 고가로서 일부 상용되고 있는 에폭시 피복철근, 스테인리스강 철근 및 전기 방식 등의 수요를 대체 가능하였다.

(2) 기존 가장 많이 사용되고 있는 나강 철근을 개발예정의 방식 효과 높은 저가의 용융도금이나 해수전착코팅 방식으로 유도하며 새로운 분위기의 수요 창출 기대 가능하였다.

(3) 국내 관련 기업은 물론 국외에도 고 부가가치의 철근코팅 신기술 이전 및 물품 수출에 따른 부가적인 이익증대 가능하였다.

(4) 철근콘크리트 구조물의 장수명화, 고기능, 다기능 측면에서 개발된 철근의 기대효과가 매우 크며, 콘크리트의 매입된 철근의 부식속도를 동일 환경하에서 지연 시킬수 있어 LCC측면에서 매우 기대효과가 크다.

다. 사회·문화적 측면

(1) 사회 인프라로서 중요한 철근 콘크리트의 고질적인 문제 해결을 통하여 지속가능한 산업발전과 안전 보장이 가능하였다.

(2) 최근, 전 세계적으로 토목 · 건축재 분야에 있어서 중요한 이슈가 되고 있는 LCC(Life Cycle Cost) 또는 LCM(Life Cycle Management) 문제를 해결 선도하였다.

(3) 철근 콘크리트 구조물의 장수명 보장을 통해서 현재 지구상의 주요 과제인 자원, 환경 및 에너지 문제의 해결에 일조하였다.

라. 환경적·에너지 절감효과 측면

(1) 환경적으로 문제시 되는 CO_2 저감 필요성 증대

(2) 철근부식속도의 저감을 통해 환경 철근콘크리트 구조물의 장수명화

(3) 콘크리트와의 친화성 높은 재료 개발의 필요성 (자연훼손 최소화)

(4) CO_2 저감효과 및 친환경성이 우수한 해수전착코팅 철근은 최근 관심이 집중되는 구조물의 $LCCO_2$ 및 LCAID(Life Cycle Assessment Design Aid)구현

최근 친환경 및 저탄소 녹색성장에 부합할 수 있는 건설자재의 개발의 필요성이 대두되고 있어 이에 대한 신소재·신공법 개발의 차원에서 새로운 개념의 방식철근의 필요성이 요구되고 있다. 이에 본 연구과제에서는 용융아연도금 철근과 해수전착코팅 방법에 의한 철근을 개발하여 국가적인 환경문제와 사회적 문제를 동시에 해결하고자 한다.

SUMMARY

Title : Practical Development of Anti-corrosive Steel Bar Materials for Reinforced Concrete Prepared by Hot-dip Galvanizing and S.W-Electrodeposition Methods

Steel reinforced concrete has been one of prominent composite materials sustaining the infrastructure of our modern society. On the other hand, the deterioration and collapse of concrete structure often comes to receive social concerns from the view points of economics and safety recently.

In general, concrete gives steels alkari environment where steel seldom corrodes. However, the degradation of concrete can be caused by various factors and the corrosion of steel rebars is one of the main reasons for it . The steel rebars corrode in the concrete and the corrosion products expand as the result, which leads to the initiation of crevices, the propagation and the deterioration of concretes in successions. In light of corrosion protection for steel rebars, various countermeasures for the deterioration of concrete have been recommended so far. For example, epoxy coated rebars are one of the typical countermeasures and they are used as effective rebars for the corrosion resistance in foreign countries such as American and Japan etc.. However, in spite of their high effectiveness, epoxy coated rebars have also some serious problem in light of the high cost and difficult application etc.. In this sense, we made focus on the application of hot dip galvanizing and calcareous deposit coating methods to concrete steel rebars, which can protect the corrosion of steel rebars and prevent the deterioration of concrete structures.

In this study, we investigated and assessed the corrosion characteristics of galvanizing steel rebars in concrete environmental solution conditions to establish countermeasures for corrosion prevention of steel rebar.

These results suggested that some chemical products generated by the reactions between zinc and concrete solution containing chloride ion are formed to protect further corrosion. And then the corrosion rate decreased with time being significantly. In this end, hot dip galvanizing has been demonstrated as an effective countermeasure for the deterioration of concrete structures.

CONTENTS

Chapter 1 Introduction ····· **1**
Clause 1 Necessity and Object of R&D ····· 1
1. Object of R&D ····· 1
2. Necessity of R&D ····· 2
Clause 2 Purposes and Contents of R&D ····· 4
1. Purposes of R&D ····· 4
2. Contents and Scope of R&D ····· 5

Chapter 2 Current domestic and foreign Technology development ····· **6**
Clause 1 Change of Technology Development ····· 6
1. Relation Technique and Industrial Trend ····· 6

Chapter 3 Contents and Results of R&D ····· **15**
Clause 1 Objection of Background ····· 15
1. Corrosion Condition of Concrete ····· 15
2. Corrosion Properties of Fe in Alkali Condition ····· 18
3. E-pH Diagram of Zn and Al ····· 20
4. Coating Technique of Electrodeposition in seawater ····· 21
Clause 2 Specifications and Quality condition of Existing anti-corrosion rebar ····· 24
1. Korea Standard (KS) ····· 24
2. Specifications of Concrete (KCI) ····· 25
Clause 3 Development of Hot Dip Galvanizing Rebar ····· 26
1. A Study on the Optimum Factor for Hot Dip Galvanizing Rebar ····· 26
2. Production of Hot Dip Galvanizing Rebar ····· 51
3. Experiment for Corrosion-resistance and Structural Capacity of Hot Dip Galvanizing Rebar ····· 54
4. Summary of Results ····· 80

Clause 4 Development of Rebar by Seawater Electrodeposition methods ····· 82
1. A Study on the Optimum Factor for Rebar by Seawater Electrodeposition coating methods ····· 82
2. Development of coating film included Predominated Clingingness, Durability ·· 101
3. Development of pilot process of Seawater Electrodeposition coating rebar ····· 112
4. Experiment for Corrosion-resistance and Structural Capacity of Rebar by Seawater Electrodeposition methods ····· 124
5. Summary of Results ····· 138
Clause 5 Results ····· 140

Chapter 4 Achievement and Contributions ····· 141
Clause 1 Achievement of R&D ····· 141
Clause 2 Contributions of R&D ····· 141

Chapter 5 Application plan of R&D results ····· 151

Chapter 6 Foreign scientific information ····· 154

Chapter 7 References ····· 163

목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요 ····· 1

제 1 절 연구개발의 목적 및 필요성 ····· 1

1. 연구개발의 목적 ····· 1

2. 연구개발의 필요성 ····· 2

제 2 절 연구개발 목표 및 내용 ····· 4

1. 연구개발의 목표 ····· 4

2. 연구개발의 내용 및 범위 ····· 5

제 2 장 국내·외 기술개발 현황 ····· 6

제 1 절 국내외 관련분야의 환경변화 ····· 6

1. 국내외 관련 기술 및 산업 동향 ····· 6

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과 ····· 15

제 1 절 이론적 배경 ····· 15

1. 콘크리트와 부식 환경의 관계 ····· 15

2. 알카리 환경 중 철의 부식 특성 ····· 18

3. 아연 및 알루미늄 금속의 E-pH도 ····· 20

4. 바닷물을 이용한 코팅기술 ····· 21

제 2 절 기존 방식 철근의 품질조건 및 시방규정 ····· 24

1. 한국 산업 규격(KS) ····· 24

2. 콘크리트 표준시방서 ····· 25

제 3 절 용융아연도금 철근개발 ····· 26

1. 용융아연철근 제작을 위한 용융도금 및 제어조건 결정 ····· 26

2. 용융아연도금 철근 제작 ····· 51

3. 용융아연도금철근의 내부식성능 및 구조성능 실험 ····· 54

4. 결과요약 ····· 86

제 4 절 해수전착코팅방법에 의한 철근개발 ····· 88

1. 해수전착코팅막의 최적 제작 조건 연구 ····· 88

2. 우수한 밀착력 및 내구성, 내식성을 갖는 해수전착 코팅막 개발 ·····107
3. 해수전착코팅 철근 제작을 위한 Pilot Process 개발 ·····118
4. 해수전착코팅 철근의 내부식성능 및 구조성능 실험 ·····130
5. 결과요약 ·····145
제 5 절 종합결론 ·····147
1. 용융아연도금 철근 개발 ·····147
2. 해수전착코팅 철근 개발 ·····147

제 4 장 연구개발목표 달성도 및 관련분야에의 기여도 ·····148
제 1 절 연구개발목표의 달성도 ·····148
제 2 절 기술발전에의 기여도 ·····148
1. 기술적 측면 ·····148
2. 개발된 철근의 경제성 분석 ·····149
3. 사회· 경제적 측면 ·····150
4. 환경적·에너지 절감효과 측면 ·····151

제 5 장 연구개발결과의 활용계획 ·····152
제 1 절 연구결과의 활용방안 ·····152
1. 연구결과의 활용방안 ·····152
2. 연구결과의 기업 활용방안 ·····152
3. 타 산업에 미치는 효과 ·····153
4. 정부 정책과의 연계 방안 ·····153
5. 실용화 방안 ·····154
6. 관련 연구개발의 전망 ·····154

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보 ·····155

제 7 장 참고문헌 ·····164

표 차 례

표 2.1 국내 관련 업체 현황 ····8
표 2.2 국내 전문가 및 연구기관 현황 ····8
표 2.3 국내 연구의 인프라 수준 ····9
표 2.4 국내 기술개발 수준 ····9
표 2.5 각 국가별 교량의 경제적 시장 ····10
표 2.6 고내구성 콘크리트 관련 주요업체별 연구 현황 ····11
표 2.7 해수 전착 관련 특허 현황 ····12
표 2.8 SWOT분석 ····14
표 3.1 일반 콘크리트 용액 중의 화학적 조성 예 ····17
표 3.2 해수 중에 함유된 미네랄 성분 ····21
표 3.3 용융도금 및 제어조건 및 착안점 ····26
표 3.4 시험방법 ····28
표 3.5 각종 시험편별 사용한 시험용액 ····30
표 3.6 시험편 종류별 시험조건 ····32
표 3.7 용융 도금한 시험편의 평균 두께값 ····36
표 3.8 물성평가 결과 ····49
표 3.9 시험결과 ····50
표 3.10 철근 직경 및 크기 ····51
표 3.11 용융아연도금 철근의 내부식성 및 구조성능 실험을 위한 시험체 분류 ····54
표 3.12 일반철근(D10) 및 용융아연도금 철근(D10)의 인장강도 측정 결과 ····54
표 3.13 기준전극에 따른 철근부식 평가기준(ASTM, 1991) ····57
표 3.14 부식성실험을 위한 시편의 종류 및 갯수 ····57
표 3.15 부착력 시험기기의 규격 및 사양 ····65
표 3.16 인발실험 시편의 종류 및 갯수 ····66
표 3.17 입방체 콘크리트 시편의 부착력 평가 결과요약 ····66
표 3.18 엑츄레이터 사양 ····71

표 3.19 콘크리트 보 시편의 종류 및 갯수 ····74
표 3.20 프리캐스트 암거 시편의 갯수 ····80
표 3.21 해수전착 코팅막 실험조건 ····89
표 3.22 No-Mesh 시험편의 전착 코팅막 석출량 ····90
표 3.23 Mesh 시험편의 전착 코팅막 석출량 ····91
표 3.24 No-Mesh 시험편의 전착 코팅막 조성원소 분석 ····94
표 3.25 Mesh 시험편의 전착 코팅막 조성원소 분석 ····95
표 3.26 No-Mesh 및 Mesh 시험편의 전착 코팅막 조성원소 비교 분석 ····96
표 3.27 해수전착 코팅막 실험조건 ····108
표 3.28 해수전착 코팅 조건 ····127
표 3.29 해수전착코팅 철근의 내부식성 및 구조성능 실험을 위한 시험체 분류 ··130
표 3.30 일반철근(D13) 및 해수전착 코팅 철근(D13)의 인장강도 측정 결과 ····130
표 3.31 기준전극에 따른 철근부식 평가기준(ASTM, 1991) ····133
표 3.32 부식성실험을 위한 시편의 종류 및 갯수 ····133
표 3.33 부착력 시험기기의 규격 및 사양 ····136
표 3.34 인발실험 시편의 종류 및 갯수 ····137
표 3.35 입방체 콘크리트 시편의 부착력 평가 결과요약 ····137
표 3.36 콘크리트 보 시편의 종류 및 갯수 ····142
표 4.1 3차년도 연구개발목표 달성도 ····148
표 4.2 개발된 철근의 단가비교표 ····149
표 5.1 참여기업 현황분석 ····152
표 5.2 참여기업별 연계방안 ····153
표 6.1 Analysis of calcareous deposit ····157
표 6.2 Selected values of solubility products of carbonates and hydroxides ····161

그 림 차 례

그림 1.1 개발된 철근의 경제적 효과 ····3
그림 2.1 건설투자 및 유지관리 수요(대한시설물 유지관리협회) ····6
그림 2.2 철근부식과 관련된 관한 국내시장성 예측 ····7
그림 2.3 장기적 철근부식 모니터링과 관련된 국내시장성 예측 ····7
그림 2.4 연도별 철근부식제어기법 시장의 변화 ····10
그림 3.1 물/시멘트(W/C)비에 따른 모세관 공간의 변화량 ····16
그림 3.2 Ca 이온 농도와 pH의 관계 ····16
그림 3.3 콘크리트 속에 존재하는 Ca, K, OH농도의 시간에 따른 변화 ····17
그림 3.4 Fe의 E-pH도 ····18
그림 3.5 철근의 부식 메커니즘 ····19
그림 3.6 Al의 E-pH도 ····20
그림 3.7 Zn의 E-pH도 ····20
그림 3.8 해수 중 전착코팅막의 형성 원리 ····22
그림 3.9 음극 표면과 용액계면 사이에서의 pH변화 ····22
그림 3.10 용융 Zn 및 Al 도금시험편의 제작 공정도 ····27
그림 3.11 시험편 제작 전경 ····28
그림 3.12 각종 측정용액의 pH 측정 전경 ····30
그림 3.13 전기화학적 싸이클릭 볼타메트리 시험 개요도 ····31
그림 3.14 싸이클릭 볼타메트리 시험 전경 ····31
그림 3.15 염수분무시험 전경 ····33
그림 3.16 염수분무 시험 시험편 설치 전경 ····33
그림 3.17 철근 및 강판에 제작한 용융 Zn 및 Al 시험편의 전경 ····34
그림 3.18 제작한 용융 Zn 도금 시험편 및 현미경관찰 사진 ····35
그림 3.19 제작한 용융 Al 도금 시험편 및 현미경관찰 사진 ····35
그림 3.20 각종 시험용액에서의 시험편의 개로전위 측정 결과 ····37
그림 3.21 각 용액의 종류에 따른 각 시험편 의 개로전위 측정 결과 ····38
그림 3.22 Ca용액으로 침지하였을 때와 3% NaCl을 첨가 한 시험편의 개로전위 측정 결과 ····38

그림 3.23 각각의 용액별 Al의 싸이클릭 볼타메트리 측정 결과 ·····39
그림 3.24 각각의 용액별 Fe의 싸이클릭 볼타메트리 측정 결과 ·····40
그림 3.25 각각의 용액별 Zn의 싸이클릭 볼타메트리 측정 결과 ·····40
그림 3.26 각각의 용액별 45% Zn - 55% Al의 싸이클릭 볼타메트리 측정 결과 ·····41
그림 3.27 3% NaCl용액에서 각 시험편의 싸이클릭 볼타메트리 측정 결과 ·····41
그림 3.28 1% Ca(OH)2용액에서 각 시험편의 싸이클릭 볼타메트리 측정 결과 ·····42
그림 3.29 1% NaOH용액에서 각 시험편의 싸이클릭 볼타메트리 측정 결과 ·····42
그림 3.30 1% KOH용액에서 각 시험편의 싸이클릭 볼타메트리 측정 결과 ·····43
그림 3.31 혼합용액에서 각 시험편의 싸이클릭 볼타메트리 측정 결과 ·····43
그림 3.32 용융 Zn에 대한 Ca용액으로 침지하였을 때와 3% NaCl을 첨가하였을때의 싸이클릭 볼타메트리 측정 결과 ·····44
그림 3.33 Fe에 대한 Ca용액으로 침지하였을 때와 3% NaCl을 첨가하였을때의싸이클릭 볼타메트리 측정 결과 ·····44
그림 3.34 각종 환경의 수용액 중 싸이클릭 볼타메트리 측정 전·후 시험편표면 관찰 ·····45
그림 3.35 용융 Zn의 싸이클릭 볼타 메트리 측정 후의 광학현미경, 전자현미경 관찰 결과 ·····46
그림 3.36 Fe의 싸이클릭 볼타 메트리 측정 후의 광학현미경, 전자현미경 관찰 결과 ·····47
그림 3.37 용융 Zn 도금 시험편의 XRD 관찰 결과 ·····48
그림 3.38 용융 Zn 도금 시험편의 염수분무 전·후 결과 ·····49
그림 3.39 용융아연도금 철근재 제작 공정 ·····51
그림 3.40 용융아연도금 제작 과정 ·····52
그림 3.41 부식성능 평가를 위한 공시체 제작(Lollipop specimen) ·····55
그림 3.42 철근콘크리트내 철근부식에 의해 형성된 전류흐름의 개요도 ·····55
그림 3.43 Copper-Copper Sulfate Half Cell Circuitry(ASTM C 876-99) ·····56
그림 3.44 부식성능평가를 위한 시험체별 자연전위차 측정결과 ·····57
그림 3.45 부착력 시험을 위한 시험체 제작 ·····64
그림 3.46 인발시험 개요도(구조물 시험기) ·····65
그림 3.47 부착력 평가를 위해 거치된 시험시편 ·····66
그림 3.48 코팅 유무에 따른 부착력 평가결과 ·····67
그림 3.49 코팅 유무에 따른 부착력 평가결과 ·····67
그림 3.50 일반철근 시편의 매립깊이별 부착력 평가결과 ·····68

그림 3.51 일반철근 시편의 부착력-매립깊이의 관계 ·····68
그림 3.52 아연도금 철근 시편의 매립깊이별 부착력 평가결과 ·····68
그림 3.53 아연도금 철근 시편의 부착력-매립깊이의 관계 ·····69
그림 3.54 구조물 시험기(200tonf) ·····71
그림 3.55 단순보에 의한 구조성능 평가실험 ·····72
그림 3.56 하중-변위의 관계 ·····75
그림 3.57 하중-변형률의 관계 ·····75
그림 3.58 일반철근을 사용한 콘크리트 보 시편의 균열패턴 ·····76
그림 3.59 아연도금 철근을 사용한 콘크리트 보 시편의 균열패턴 ·····76
그림 3.60 프리캐스트 시편에 대한 성능평가시험 ·····78
그림 3.61 프리캐스트 시험체 제작과정 및 시험 Setting 전경 ·····80
그림 3.62 프리캐스트 시편의 하중-수직변위 관계 ·····81
그림 3.63 프리캐스트 시편의 하중-수평변위 관계 ·····81
그림 3.64 하중-상 · 하부 슬래브의 철근 변형률 관계 ·····82
그림 3.65 하중-좌 · 우측 벽체의 철근 변형률 관계 ·····82
그림 3.66 하중-상 · 하부 슬래브의 콘크리트 변형률 관계 ·····82
그림 3.67 하중-좌 · 우측 벽체의 콘크리트 변형률 관계 ·····83
그림 3.68 일반철근을 사용한 프리캐스트 시편의 균열패턴 ·····83
그림 3.69 아연도금 철근을 사용한 프리캐스트 시편의 균열패턴 ·····84
그림 3.70 시험편 모식도 ·····88
그림 3.71 시험 모식도 ·····89
그림 3.72 No-Mesh 시험편의 전착 코팅막 석출량 ·····91
그림 3.73 Mesh 시험편의 전착 코팅막 석출량 ·····92
그림 3.74 No-Mesh의 시험편 전착 코팅막의 Ca성분 변화량 분석 ·····97
그림 3.75 No-Mesh의 시험편 전착 코팅막의 Mg성분 변화량 분석 ·····97
그림 3.76 Mesh의 시험편 전착 코팅막의 Ca성분 변화량 분석 ·····98
그림 3.77 Mesh 시험편의 전착 코팅막의 Mg성분 변화량 분석 ·····98
그림 3.78 No-Mesh 시험편의 전착 코팅막의 Ca/Mg성분비 변화량 분석 ·····99
그림 3.79 Mesh 시험편의 전착 코팅막의 Ca/Mg성분비 변화량 분석 ·····99
그림 3.80 Mesh & No-Mesh 시험편의 전착 코팅막 Ca/Mg성분비 변화량 비교 ·····100

그림 3.81 No-mesh 시험편의 몰포로지 비교분석 ····102
그림 3.82 Mesh 시험편의 몰포로지 비교분석 ····103
그림 3.83 Mesh 및 No-Mesh 시험편의 결정구조 비교분석 ····105
그림 3.84 시험편 모식도 ····107
그림 3.85 시험 모식도 ····108
그림 3.86 시험편 외관 관찰 사진 ····109
그림 3.87 코팅막의 밀착력 테스트 ····109
그림 3.88 JIS 기준에 의한 밀착력 등급 ····110
그림 3.89 전착코팅막의 SEM 분석결과-1 ····111
그림 3.90 전착코팅막의 SEM 분석결과-2 ····112
그림 3.91 전착코팅막의 EDS 성분분석결과 ····113
그림 3.92 해수전착코팅막의 X선 회절 패턴 분석 ····114
그림 3.93 해수전착코팅막의 전기화학적 양분극 거동 ····115
그림 3.94 해수전착코팅막의 정전위 분석 결과 ····116
그림 3.95 해수전착코팅막의 자연전위거동 ····116
그림 3.96 철근 전착 실험 장치 구성도-1 ····118
그림 3.97 철근 전착 실험 장치 구성도-2 ····118
그림 3.98 철근 전착 실험 장치 ····119
그림 3.99 철근 전착 실험 후의 장치 ····119
그림 3.100 철근 전착 실험 장치 구성도-3 ····120
그림 3.101 철근 전착 실험 장치 구성도-4 ····120
그림 3.102 철근 전착 실험 장치 구성도-5 ····121
그림 3.103 철근 전착 실험 장치 ····121
그림 3.104 철근 전착 실험 장치 ····122
그림 3.105 전착 코팅 후의 철근사진 ····122
그림 3.106 전착 코팅 후의 철근사진 ····123
그림 3.107 Pilot Process가 설치된 컨테이너 실험실 외부 전경 ····124
그림 3.108 Pilot Process가 설치된 컨테이너 실험실 내부 전경 ····124
그림 3.109 Pilot Process 부속장치 ····125
그림 3.110 해수전착 철근 제작 공정 ····126

그림 3.111 Pilot Process를 통한 철근 전착 과정-1 ·····127
그림 3.112 Pilot Process를 통한 철근 전착 과정-2 ·····128
그림 3.113 제작된 해수전착 코팅철근 ·····129
그림 3.114 부식성능 평가를 위한 공시체 제작(Lollipop specimen) ·····131
그림 3.115 철근콘크리트내 철근부식에 의해 형성된 전류흐름의 개요도 ·····131
그림 3.116 Copper-Copper Sulfate Half Cell Circuitry(ASTM C 876-99) ·····132
그림 3.117 부식성능평가를 위한 시험체별 자연전위차 측정결과 ·····133
그림 3.118 부착력 시험을 위한 공시체 제작 ·····135
그림 3.119 인발시험 개요도(구조물 시험기) ·····136
그림 3.120 부착력 평가를 위해 거치된 시험시편 ·····137
그림 3.121 코팅 유무에 따른 부착력 평가결과 ·····138
그림 3.122 코팅 유무에 따른 부착력 평가결과 ·····138
그림 3.123 일반철근 시편의 매립깊이별 부착력 평가결과 ·····138
그림 3.124 일반철근 시편의 부착력-매립깊이의 관계 ·····138
그림 3.125 해수전착 코팅 철근 시편의 매립깊이별 부착력 평가결과 ·····139
그림 3.126 해수전착 코팅 철근 시편의 부착력-매립깊이의 관계 ·····139
그림 3.127 단순보에 의한 구조성능 평가실험 ·····140
그림 3.129 하중-변형률의 관계 ·····143
그림 4.1 개발된 철근의 경제효과 및 설계수명 연장 ·····149
그림 6.1 Distribution of dissolved carbon species in seawater as a function of pH ·····156
그림 6.2 Decrease in current density cathodically protected steel surface ·····159
그림 6.3 pH decay of seawater sample with Na2CO3 addition ·····160
그림 6.4 Plot of the break point for pH decrease as a function of the organic carbon concentration of seawater ·····160
그림 6.5 Degree of saturation as a function of depth for calcite and aragonite ·····162
그림 6.6 Schematic representation of pH profiles near the surface of a film-free, cathodically polarized metal at three water velocities ·····163
그림 6.7 Plot of Calcareous deposit film thickness as a function of normal seawater velocity ·····163

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1절 연구개발의 목적 및 필요성

1. 연구개발의 목적

대형 구조재로서 널리 사용되고 있는 콘크리트는 단순히 콘크리트 재료만으로 구성되어 있지 않고 그 내부에는 반드시 철근격자를 포함한 복합재료로서 이용되고 있다. 이러한 철근 콘크리트 구조물은 역학적으로 압축응력이 강한 반면 인장응력이 약한 콘크리트를 철이 보강하고, 내구성면에서 부식되기 쉬운 철을 알카리 성분의 콘크리트가 보호하므로서 상호결점을 보충한 우수한 구조체이다. 그러나 이것은 최근에 시간경과는 물론 가혹해지는 사용환경에 따라 염해나 콘크리트 중성화 등으로 인한 콘크리트의 열화나 균열로 철근부식 등의 발생이 증가하면서 구조물의 안전보장과 더불어 LCM (Life Cycle Management) 문제가 제기되고 있는 실정이다.

지금까지 전세계적으로 이와 같은 문제를 해결하기 위한 방법으로 철근에 에폭시 피복을 하거나 전기방식(Cathodic Protection)방법 혹은 일부 유럽이나 일본에서는 스테인리스강 철근을 제작하여 구조물을 시공하기도 한다. 한편, 이들 방법 중 에폭시 피복 철근은 취급 중 피복자체가 손상되기 쉬운 결함으로 인해 콘크리트내에 심각한 국부부식 문제를 야기하고 있고, 전기방식의 경우는 원리적으로 간단하나 적용상의 어려움이 있는 상황이다. 또한 스테인리스강 철근의 경우는 고가의 재료로써 적용상 한계가 있음은 물론 산소가 풍부한 대기환경 중에서는 강력한 Cr_2O_3 부동태 피막으로 인해 고내식성을 발휘하나 밀폐되어 있는 콘크리트 내 환경 중에서는 충분한 효과를 지니기 어려운 점도 고려해야 하는 등 아직도 해결해야 할 과제들이 남아 있는 것이 현실이다.

본 연구에서는 근본적으로 콘크리트 구조물의 안전유지를 확립하기 위한 새로운 방안으로 여러 가지 환경조건 중에서도 철근자체를 보호할 수 있는 고효율의 용융아연 도금이나 해수환경 중 존재하는 Ca과 Mg화합물 중심의 석회질 성분(Calcareous deposits)을 환경친화적인 전착(Electrodeposition) 방법으로 코팅하여 콘크리트 강화용 철근 재료의 방식성을 유도할 수 있는 실용적인 개발을 하고자 한다.

그동안 이론적으로는 중성 대기환경 중에서 안정적으로 많이 사용하는 용융아연 도금을 강알카리인 콘크리트 환경속에 사용하려는 일부 연구나 시도에 대해 적합하지 않은 것으로 일축해 버리는 경향이 있어서 호주나 북미 일부 지역을 제외하고는 그 적용보급이 순조롭게 진행되지 못한 것이 사실이었다. 그러나 최근 일부 논문에 의하면, 알카리라고 할지라도 Ca화합물이 존재하는 콘크리트 환경하에서 생성된 Zn부식생성물은 거의 철근부식을 억제하는 효과가 있는 것으로 보고하고 있다. 따라서 향후 철근에 대해 여러 가지 성분의 용융방법을 시도하여 적용보급을 준비하는 것은 전술한 다른 방법과 비교하여 볼 때 아주 간단하고 효과적임은 물론 실용 · 경제적인 측면에서도 큰 의미를 가질 것으로 사료된다.

또한 철근에 해수환경 중에 존재하는 미네랄 성분 중 Ca이나 Mg성분중심의 화합물을 전착원리의 응용에 의해 코팅하는 것은 궁극적으로 콘크리트 내의 작은 기공(porosity)이나 균열(crack) 경로를 통해 유입되는 O_2, H_2O, Cl^- 등의 주요 부식 환경인자로부터 철근을 보호하는 역할을 할 것으로 추정되기 때문이다. 즉, 해양환경 중 염해에 의한 Cl^-는 철근에 침투하여 국부부식(Locallized Corrosion)을 발생시키지 못하고 전착코팅으로 철근표면에 형성된 Ca성분과 화학적으로 반응하여 $Ca^{2+} + 2Cl^- \rightarrow CaCl_2$ 형태의 화합물로 변화하며 결국 부식억제 역할을 할 수 있는 것으로 사료된다. 더구나 이와 같이 해수환경 중 철근의 전착코팅을 시도하는 것은 무공해의 환경친화적인 방법으로 세계최초의 새로운 미래기술로서 관련응용에 관한 파급효과를 줄 것으로 기대한다.

2. 연구개발의 필요성

가. 기술적 측면

(1) 철근에 용융아연도금 및 해수 전착 코팅에 의한 방식 적용을 통하여 일반환경은 물론 염해, 중성화 등이 출현할 수 있는 각종 환경 중에서도 철근콘크리트의 부착성 증대나 부식 및 열화 감소 등의 효과 개발에 대한 중대한 성과를 창출함은 물론, 이에 따라 콘크리트 구조물의 수명연장, 안전보장 및 유지관리 간단 등을 도모하였다.

(2) 새롭고 다양한 형태의 용융 도금 프로세스 및 환경 친화적인 해수 전착 프로세스에 의한 전기화학적 신코팅 방식의 자체 개발 성과는 물론, 관련 응용 분야의 개발에 대한 파급 효과의 기대 가능하였다.

(3) 최근 건설공사의 환경경제성평가(LCA, Life Cycle Assessment)로 건설환경 규제가 강화되었으며 이에 대응하기 위해 건설현장에 사용되는 모든 재료 및 전과정에서 친환경적 재료사용을 권장하고 있는바 본 연구과제에서 개발된 철근을 사용하여 저탄소 녹색성장의 효과를 기대하였다.

나. 경제·산업적 측면

(1) 현재 제한적인 사용과 효과 그리고 고가로서 일부 상용되고 있는 에폭시 피복철근, 스테인리스강 철근 및 전기 방식 등의 수요를 대체 가능하였다.

(2) 기존 가장 많이 사용되고 있는 나강 철근을 개발예정의 방식 효과 높은 저가의 용융도금이나 해수전착코팅 방식으로 유도하며 새로운 분위기의 수요 창출 기대 가능하였다.

(3) 국내 관련 기업은 물론 국외에도 고 부가가치의 철근코팅 신기술 이전 및 물품 수출에 따른 부가적인 이익증대 가능하였다.

(4) 철근콘크리트 구조물의 장수명화, 고기능, 다기능 측면에서 개발된 철근의 기대효과가 매우 크며, 콘크리트의 매입된 철근의 부식속도를 동일 환경하에서 지연 시킬수 있어 LCG측면에서 매우 기대효과가 크다.

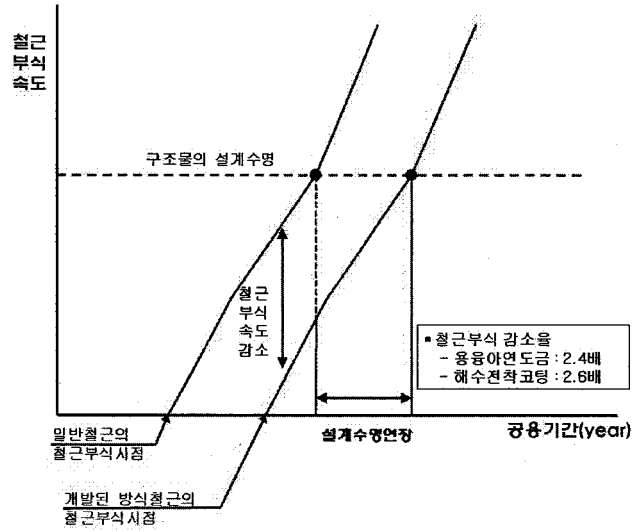


그림 1.1 개발된 철근의 경제적 효과

다. 사회·문화적 측면

(1) 사회 인프라로서 중요한 철근 콘크리트의 고질적인 문제 해결을 통하여 지속가능한 산업발전과 안전 보장이 가능하였다.

(2) 최근, 전 세계적으로 토목 · 건축재 분야에 있어서 중요한 이슈가 되고 있는 LCC(Life Cycle Cost) 또는 LCM(Life Cycle Management) 문제를 해결 선도하였다.

(3) 철근 콘크리트 구조물의 장수명 보장을 통해서 현재 지구상의 주요 과제인 자원, 환경 및 에너지 문제의 해결에 일조하였다.

라. 환경적·에너지 절감효과 측면

(1) 환경적으로 문제시 되는 CO_2 저감 필요성 증대

(2) 철근부식속도의 저감을 통해 환경 철근콘크리트 구조물의 장수명화

(3) 콘크리트와의 친화성 높은 재료 개발의 필요성 (자연훼손 최소화)

(4) CO_2 저감효과 및 친환경성이 우수한 해수전착코팅 철근은 최근 관심이 집중되는 구조물의 $LCCO_2$ 및 LCAID(Life Cycle Assessment Design Aid)구현

최근 친환경 및 저탄소 녹색성장에 부합할 수 있는 건설자재의 개발의 필요성이 대두되고 있어 이에 대한 신소재·신공법 개발의 차원에서 새로운 개념의 방식철근의 필요성이 요구되고 있다. 이에 본 연구과제에서는 용융아연도금 철근과 해수전착코팅 방법에 의한 철근을 개발하여 국가적인 환경문제와 사회적 문제를 동시에 해결하고자 한다.

제 2절 연구개발 목표 및 내용

1. 연구개발의 목표

가. 목표

콘크리트 구조물의 장수명 및 안전유지를 근본적으로 확립하기 위한 새로운 방안으로 여러 가지 환경조건 중에서도 철근자체를 보호할 수 있는 고효율의 여러 가지 용융아연 도금이나 해수환경 중 존재하는 Ca과 Mg화합물 중심의 석회질 성분(Calcareous deposits)을 환경친화적인 전착(Electrodeposition) 방법에 의해 코팅함으로서 콘크리트 강화용 방식철근 재료를 실용적으로 개발한다.

나. 목표의 성격 및 설정 근거

지금까지는 전 세계적으로 콘크리트 강화용 철근재료를 방식하기 위한 방법으로 주로 철근에 에폭시 피복을 하거나 전기방식(Cathodic Protection)방법 혹은 일부 유럽이나 일본에서는 스테인리스강 철근을 제작하여 구조물을 시공하기도 한다. 한편, 이들 방법 중 에폭시 피복 철근은 콘크리트와의 부착력 및 내굴곡성 문제는 물론 취급 중 피복자체가 손상되기 쉬운 결함으로 인해 특히 염해환경 중 콘크리트 내에 심각한 국부부식 문제를 야기하고 있고, 전기방식의 경우는 원리적으로 간단하나 적용상의 어려움이 있는 상황이다. 또한 스테인리스강 철근의 경우는 고가의 재료로써 적용상 한계가 있음은 물론 산소가 풍부한 대기환경 중에서는 강력한 Cr_2O_3 부동태 피막으로 인해 고내식성을 발휘하나 밀폐되어 있는 콘크리트 내 환경 중에서는 충분한 효과를 지니기 어려운 점도 고려해야 하는 등 아직도 해결해야 할 과제들이 남아 있는 것이 현실이다.

이와 같은 흐름 속에서 본 연구과제의 최종목표로서 제안하고 있는 용융도금이나 해수전착 방법에 의해 콘크리트 강화용 철근 방식코팅을 시도-개발하고자 하는 것은 다음과 같은 성격과 설정 근거를 갖는다.

용융아연도금의 경우, 그동안 이론적으로는 중성 대기환경 중에서 안정적으로 많이 사용하는 용융아연도금을 강알카리인 콘크리트 환경 속에 사용하려는 일부 연구나 시도에 대해 적합하지 않은 것으로 일축해 버리는 경향이 있어서 호주나 북미의 일부 지역을 제외하고는 그 적용보급이 순조롭게 진행되지 못한 것이 사실이었다. 그러나 최근 일부 논문에 의하면, 알카리라고 할지라도 Ca화합물이 존재하는 콘크리트 환경하에서 생성된 Zn부식생성물은 콘크리트와의 부착력을 견고히 하며 철근부식을 억제하는 효과가 있는 것으로 보고하고 있다. 그 후 일본의 경우에 있어서도 최근에는 용융아연도금철근 개발을 위한 활발한 응용 연구가 급격히 증가하고 있고, 그동안 소극적이었던 관련 철강 및 용융도금업계에서 그 보급 확대에 대한 관심이 고조되고 있는 상황이다. 따라서 본 연구에서 Zn, Zn-4%Al 및 55%Zn-45%Al 등 여러 가지 성분의 용융도금 방법으로 제작한 방식철근재료의 유

효성을 콘크리트 시뮬레이션을 통하여 검증 개발함은 물론 고효율의 다양한 방식 철근의 적용보급을 준비하는 것은 중요한 과제라고 생각한다. 이것은 다른 방법과 비교하여 볼 때 아주 간단하고 효과적임은 물론 실용·경제적인 측면에서도 향후 큰 의미를 가질 것으로 사료된다.

또한 본 연구에서 시도하려고 하는 전착코팅법은 해수환경 중에 존재하는 미네랄 성분 중 Ca양이온이나 Mg양이온중심의 성분을 전기화학적 도금 원리의 응용에 의해 음극전압을 인가한 철근에 코팅하는 원리이다. 본 연구개발을 진행하고자 제안한 주관기관 및 위탁기관의 연구자들은 약 10년 전부터 환경친화적인 해수전착 방법을 이용한 많은 연구를 통하여 그 응용을 위한 다양한 시도를 한 것이 계기가 되었다. 즉, 여기서 이 전착코팅법에 의해 석출코팅된 철근표면의 석회질(Calcareous deposits) 성분은 콘크리트의 성분과 유사하여 철근과 콘크리트의 계면에서 그 부착력을 증대함은 물론 궁극적으로 콘크리트 내의 작은 기공(porosity)이나 균열(crack) 경로를 통해 유입되는 O_2, H_2O, Cl^- 등의 주요 부식 환경인자로부터 철근을 보호하는 역할을 할 것으로 추정하고 있다. 이를테면, 해양환경 중 염해에 의한 Cl^-는 철근에 침투하여 국부부식(Locallized Corrosion)을 발생시키지 못하고 전착코팅으로 철근표면에 형성된 Ca성분과 화학적으로 반응하여 $Ca^{2+} + 2Cl^- \rightarrow CaCl_2$ 형태의 화합물로 변화하며 결국 부식억제 역할을 할 수 있는 것으로 사료된다. 따라서 본 연구에서는 상기 원리의 해수전착방법을 이용하여 여러 가지 프로세스 조건으로 방식철근의 코팅을 제작하고 이 코팅철근을 콘크리트 내에 삽입하여 시험함으로서 그 효과를 입증함은 물론 실용생산을 위한 공정시스템을 개발하고자 한다. 더구나 이와 같이 해수환경 중 철근의 전착코팅을 시도하는 것은 무공해의 환경친화적인 방법으로 세계최초의 새로운 미래기술로서 관련응용에 관한 파급효과를 줄 것으로 기대한다.

2. 연구개발의 내용 및 범위

가. 3차년도 연구내용 및 범위

(1) 전착코팅 철근 종류별 콘크리트 시험편의 특성 시뮬레이션

(2) 용융아연도금 및 해수전착코팅 철근의 시공성 평가

(3) 용융아연도금 및 해수전착코팅 철근의 상호성능평가 및 경제성 평가

(4) 해수 전착코팅법에 의한 콘크리트 강화용 철근코팅재의 부착-방식기구 해석 및프로세스 시스템 설계

제 2 장 국내·외 기술개발 현황

제 1절 국내외 관련분야의 환경변화

1. 국내외 관련 기술 및 산업 동향

가. 국내 기술 및 산업 동향

(1) 국내 시장 현황 및 예측

최근 들어 유지관리의 중요성이 증가하고 있으며, 1970~80년대에 시공된 많은 토목 구조물은 내구성, 특히 철근부식에 따라 유지관리를 수행해야 하며 이에따른 보수 보강이 필요한 시점이라고 할 수 있다. 현재 SOC 시설물 재고는 약 1,800조원에 달하고 있으며, 신규건설 투자는 2001년 약 73조원으로, 2003년에는 79조원, 2005년에는 81조원, 2007년에는 85조원의 신규건설 투자가 이루어질 것으로 전망된다. 이에 대한 시설물의 유지관리는 신규건설이 많았던 7,80년대에 비해 구조물의 공용년수가 증가하는 최근 90년대 2000년대에 들어 급격히 증가하고 중요시 요구되고 있는 실정이다. 신규건설투자 대비 유지관리 수요는 2000년대 들어 약 25% 수준을 점하여, 2003년에는 21조원, 2005년에는 22조원 등 2007년까지는 연평균 약 20조원~23조원의 투자가 이루어져야 하며, 이는 신규건설 투자의 약 25%에 해당하는 규모이다.

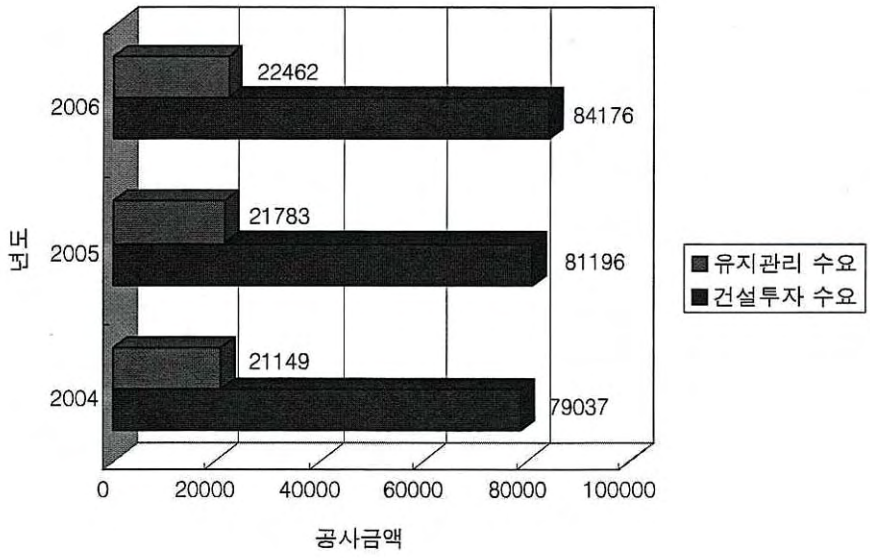


그림 2.1 건설투자 및 유지관리 수요(대한시설물 유지관리협회)

일반적으로 철근부식방지/유지관리의 비율은 20-30%수준으로 평가되고 있는데, 이에 따른 국내의 시장규모는 <그림 2.1>과 같이 분석될 수 있다.

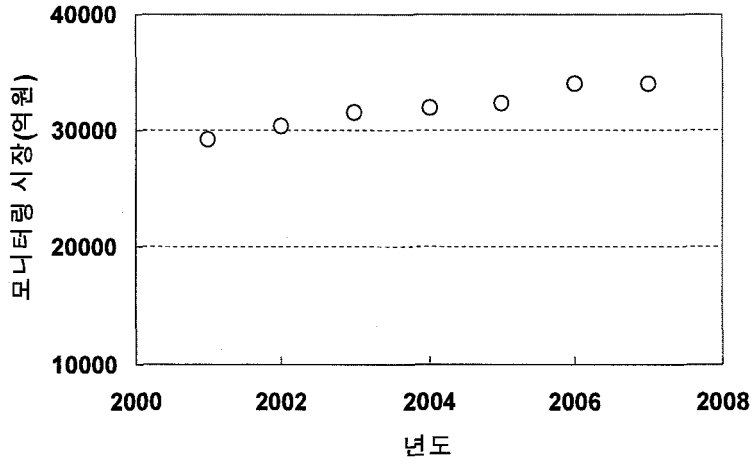


그림 2.2 철근부식과 관련된 관한 국내시장성 예측

한편 KDI(한국개발연구원)에 의하면 건설투자 증가율은 1%의 낮은 증가율을 보이고 있으며, 하반기 역시 지속될 것이라는 전망이 지배적이다. 그러나 낮은 상승세에도 불구하고 다양한 적용성 및 관련 소프트웨어 제작 등 중소기업 활성화 효과를 기대할 수 있으며, 부식제어기법은 신설구조물 뿐 아니라 1800조원에 달하는 시설물 재고가 주된 방식 및 부식제어대상이므로 그 적용 시장은 매우 크다고 할 수 있다. 단계별 시장성 시나리오는 <그림 2.3>과 같이 나타낼 수 있다.

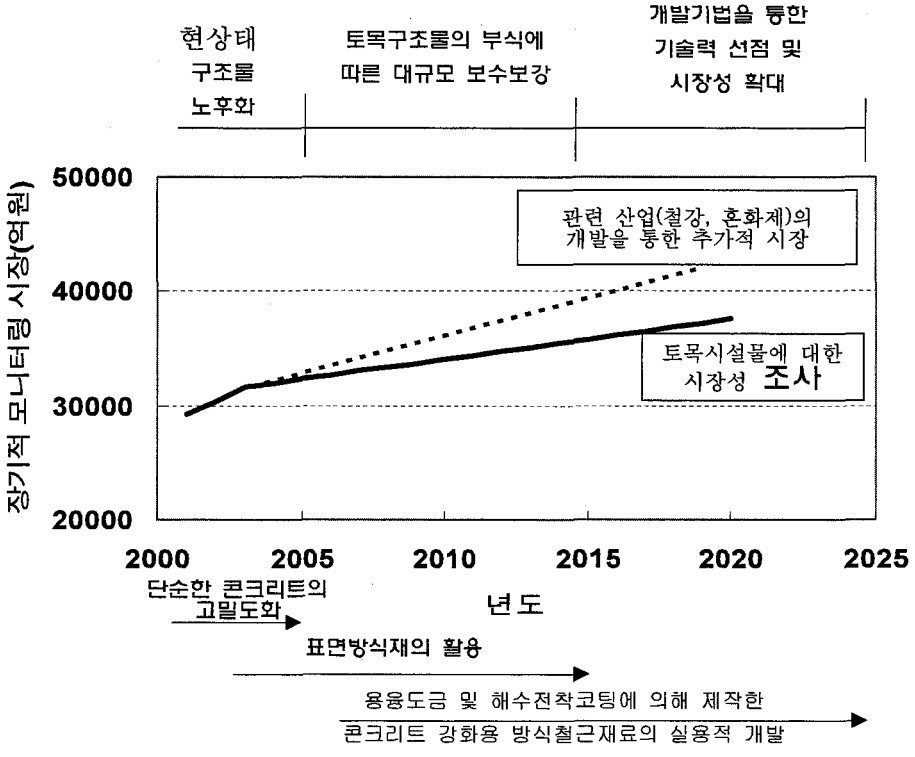


그림 2.3 장기적 철근부식 모니터링과 관련된 국내시장성 예측

(2) 국내 주요 관련 업체

국내의 철근방식에 대한 업체는 영세적이며 특별한 기술력을 가지고 있다고 말할 수 없다. 재료의 수입에 따라 방청제를 도입하거나 혼화제를 투입하는 수준이므로 본 장에서는 국내 학계의 연구흐름을 조사하였다.

표 2.1 국내 관련 업체 현황

업체명	업체별 능력	비 고
연세대학교	· 시험 및 마이크로 모델링을 통한 부식시기 예측 · 해석 및 시험을 통한 철근부식제어기법제시	·해수전착코팅과는 무관함
과학기술원	· 내구성에 마이크로 모델 및 수분확산, 도입 · 철근부식시기 전까지만 연구 집중	·해수전착코팅과는 무관함 ·철근부식을 고려하지 않음
중앙대학교	· 시험 및 단순화된 해석에 따른 철근부식도 도출	·해수전착코팅과는 무관함
성균관대학교	· 시험 및 마이크로 모델링을 통한 부식시기 예측 · 해석 및 시험을 통한 철근부식제어기법제시	·해수전착코팅과는 무관함

(3) 국내 전문가 및 연구기관 현황

표 2.2 국내 전문가 및 연구기관 현황

항목	전문가	소속기관	기술개발현황	수준 (국외대비)
부식 방지 및 고내구성 콘크리트	송하원	연세대학교	실내시험 및 numerical modeling	90%
	장승엽	철도기술연구원	철근부식시기예측 및 팽창압에 따른 영향분석	80%
	박상순	한국건자재시험연구원	2차원 유한요소모델, 건전부 및 균열부 분석	80%
	장봉석	수자원공사	철근부식 팽창압 고려 모델링	80%
	정영수	중앙대학교	철근부식 임계농도 및 부식진행 모델링	85%
	이명훈	해양대학교	철근부식제어기법	90%

(4) 국내연구 인프라 수준

국내 연구의 인프라 수준은 크게 콘크리트를 기준으로 한 부식제어기법분야와 철근자체만을 고려하여 부식을 제어하는 기법으로 분야로 분류할 수 있다. 콘크리트-부식제어기법은 인적/기술적 인프라가 비교적 충분하게 구축되어 있는 상태지만, 철근에 대한 부식제어기법은 원천기술확보 문제를 가지고 있으며, 취약한 분야라고 할 수 있다.

표 2.3 국내 연구의 인프라 수준

기술분야	인프라 항목	선진국 대비 인프라 수준				
		부족	다소부족	동등	우월	보다우월
고내구성 콘크리트 및 철근부식제어기법	전문 인력 보유정도	○				
	기술 인프라 구축정도		○			
	국제협력연구/정보화	○				
	원천기술여부	○				
철근방식기법	전문 인력 보유정도		○			
	기술 인프라 구축정도		○			
	국제협력연구/정보화		○			
	원천기술여부		○			

(5) 국내 기술개발 수준

표 2.4 국내 기술개발 수준

세부기술 내용	국외 현황 (주요선진국명)	국내 개발 현황	수준 (국외대비)
고내구성 콘크리트 및 철근부식제어기법	미국,일본,영국	· 마이크로 모델링을 통한 수치해석 · 실내시험을 통한 상대비교 · 염화물의 건전부, 균열부 등에 대한 시험 및 해석이 주를 이룸	85%
철근방식기법	미국,일본	· 크롬강 도금에 대한 연구가 진행되고 있음 · 무기질 이온을 이용한 부식제어기법이 이론적으로 발표됨	70%

나. 국외 기술 및 산업 동향

국외의 기술분야 역시 고내구성 콘크리트를 통한 부식제어기법은 어느정도 발전한 상태이지만, 철근자체를 전착하여 부식을 제어하는 기법은 매우 제한적으로 발전되어 있다. 최근들어 내구성에 대한 연구가 집중되면서, 고내구성 콘크리트를 제조하여 염화물 또는 탄산화로부터 철근부식을 제어하고 있다.

일본의 건축분야에서는 크롬강사용 또는 혼화제 등을 이용하여 철근자체의 부식저항성을 높이는 연구가 진행되고 있으며, 최근들어 해수를 이용하여 콘크리트 구체내의 철근을 자체적으로 방식시키려는 연구가 개념적으로 시도되고 있는 중이다.

(1) 주요국가의 시장규모

철근부식에 국한된 주요국가의 시장규모의 분석은 명확하게 제시된 내용은 없는 상황이지만, 일반적으로 대표적인 시설물인 콘크리트 교량을 예로 간접적인 규모를 평가할 수 있다. 다음의 표에서는 주요국가의 콘크리트 교량시장을 나타내고 있으며, 이중 20%정도를 철강제 또는 부식관련 유지관리에, 또 그 중 20%를 철근부식으로 가정하면 본 연구성과의 시장규모를 가늠할 수 있다. 다음의 표에서는 각 국가별의 교량시장을 나타내고 있으며, 이 중 철근부식제어기법에 대한 시장성을 그림에 나타내었다. 한편 LCC 분석을 통하여 철근부식을 제어함으로서 발생할 수 있는 구조물의 이익을 고려하면, 이는 매우 큰 경제적인 이익을 창출할 수 있으나 본 조사에서는 단순한 철근부식제어기법에 대한 시장성만 조사하였다.

표 2.5 각 국가별 교량의 경제적 시장 **(단위 : 천불)**

구분	국가	2000년	2001년	2002년	2003년	2004년
교량 콘크리트	미국	340,623,184	452,099,862	495,451,904	591,445,710	702,922,389
	일본	144,184,246	191,561,834	209,947,744	250,628,991	297,851,750
	독일	80,259,338	106,522,159	116,740,855	139,345,848	165,628,023
	영국	59,821,947	79,388,426	87,013,741	103,870,718	123,437,197
	프랑스	58,331,720	77,414,360	84,846,139	101,277,336	120,379,330
건설자재 콘크리트 (단위 : 톤)	미국	-	-	108,773	-	101,153
	일본	10,700	10,180	9,960	16,140	-

* 대한건설협회, 2003, KICM 관내자료, 2005

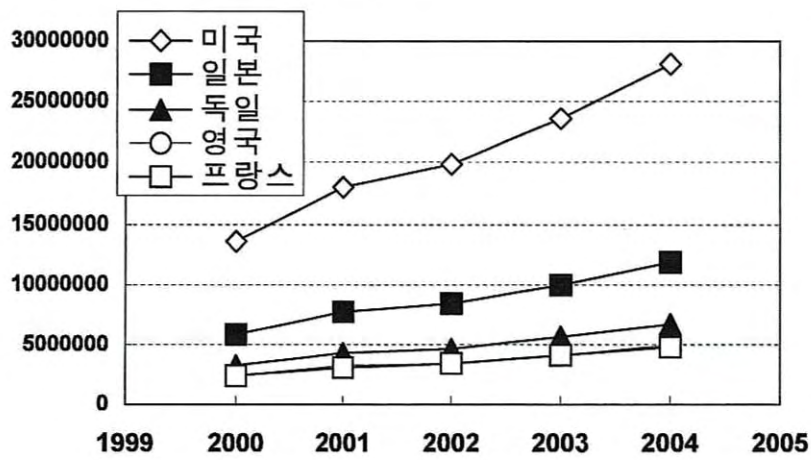


그림 2.4 연도별 철근부식제어기법 시장의 변화

(2) 세계시장을 선도하는 주요 업체

철근부식 제어기법을 만을 연구하는 업체의 조사는 매우 어려운 상태이므로 고내구성 콘크리트와 관련된 연구동향을 조사하였다. 주된 국가규모의 프로젝트 및 관련 학회의 동향을 알 수 있다.

표 2.6 고내구성 콘크리트 관련 주요업체별 연구 현황

업체명(국적)	업체별 능력	중점 분야
Japan Concrete Institute(일본)	• Intergrated design of concrete structures • Protecting the international public from fools and rascals :ACI and ISO Building Codes for the millennium • EUROCODE 2 : A concept for structural and durability design • Sustainable structural and durability design :Its practical application for the future	· 고내구성 콘크리트 제조 · 설계 반영
建築物部材·材料の耐久設計手法同解說(일본)	• 내구성능을 중시한 건축물을 구현하기 위한 기술자의 내구성 교육 및 인지 • 내구·내용성을 고려하여 건축물을 설계하고 혹은 그 시공 및 보전의 계획을 세우는 경우의 판단자료를 제시하고 건축물의 정확한 내구·내용성 확보 자료 제공	· 고내구성 콘크리트 제조
標準示方書[維持管理編 施工編-耐久性照査型] (일본)	• 콘크리트 구조물의 내구성조사, 시공단계에서 발생하는 균열조사, 배합설계, 제조, 레미콘/보강재 선정, 시공, 검사 기본 제시 • 콘크리트시방서에는 주로 계획 및 시공단계가 서술되어 있고 유지관리에 대한 내용은 상대적으로 적어 이를 보완, 신설구조물 내구성 설계에도 적용)	· 시방서 작성
Duracrete Project(유럽)	• Performance based probabilistic durability design • Durability Performance on chloride attack • Durability design examples	·염해에 대한 확률론적 내구성 해석
Development of Life - 365 Program for service life prediction (미국)	• Durability model for service life prediction • Development of Life - 365 program • Verification of Life - 365 program steel corrosion	·간단한 함수식을 이용한 염해에 대한 내구수명 및 LCC 분석

(3) 해외 시장예측 및 발전전망

해외 시장 역시, 사회시설 구조물의 고내구성 콘크리트의 제조 등으로 발전하고 있으며, 기반기술/실용화 기술/향후개발방향을 각각 조사하면 다음과 같이 분석되었다. 이러한 시기에 발맞춰 해수를 이용한 방식철근의 개발은 고내구성 콘크리트 구조물의 제조에 큰 역할을 할 것으로 예상된다.

(가) 기반기술

① 목표수명을 고려한 각종 열화인자에 대응한 고내구성 콘크리트 개발 및

성능평가 폭로시험 추진 중

② 확률론적 성능기반 내구성 설계 기술 개발 (Delft 대학)

③ 내구성에 근거한 콘크리트 구조물의 사용수명 평가 (NIST)

(나) 실용화 기술

① 목표수명을 고려한 고내구성 콘크리트 설계/제조/시공/유지관리 통합 지침 작성 및 해안가 구조물에 적용 중

② 성능기반 내구성 설계 기법 적용 (덴마크 COWI 사)

③ 내구수명 평가 프로그램 개발 및 실용화 (ACI)

(다) 향후 기술개발 방향

내구성설계 기법 및 LCC평가기술을 프로그램화하여 구조물 설계에 내구성 평가 도입

(4) 해외 업체· 연구기관과의 공동연구 필요성 및 추진 방안

본 연구에서는 공동연구는 1차년도에서 수행되고 있지 않지만, 프랑스 선급협회 또는 일본의 나고야 대학과의 자문 등을 통하여 내실있는 연구를 기획하고 있다. 본격적인 해외공동연구는 2차년도부터 수행될 예정이다.

(5) 개발된 기술의 해외 시장 진출 방안

본 연구는 연구개발목표의 미래가치가 중요시 여기지므로, 1차적으로 원천기술이 확보되면 추후 시장성 분석 및 해외시장 진출이 도입될 예정이다.

다. 특허 동향

(1) 국외 특허동향

전착에 대한 외국 특허조사에서는 50개의 선행특허가 조사되었으나, 일반적인 전기도금에 관련된 내용이며, 콘크리트의 부식방지를 위하여 해수를 이용한 전착은 전무한 사태이다. 조사된 50개의 선행특허는 다음과 같다.

표 2.7 해수 전착 관련 특허 현황

항목	Patent Nimber	Title
1	7,077,941	Multi-layer electrodeposition coating film-forming method and coating product formed by the same
2	7,070,689	Acid dip for zinc-manganese alloy electrodeposition
3	7,052,991	Electrodeposition film forming method, and semiconductor apparatus
4	7,052,591	Electrodeposition of redox polymers and co-electrodeposition of enzymes by coordinative crosslinking
5	7,046,418	Reversible electrodeposition devices and associated electrochemical media
6	7,041,382	Coated steel sheet provided with electrodeposition painting having superior appearance
7	7,030,185	Electrodeposition coating compositions and articles coated therewith
8	7,024,084	Electrodeposition solution, optical part produced therefrom, and production method for same optical part

9	6,992,808	Electrochromic display device and electrodeposition-type display device
10	6,951,602	Electrodeposition bath with water-soluble polyvinyl alcohol (co) polymers
11	6,946,066	Multi step electrodeposition process for reducing defects and minimizing film thickness
12	6,932,896	Method and apparatus for avoiding particle accumulation in electrodeposition
13	6,902,827	Process for the electrodeposition of low stress nickel-manganese alloys
14	6,890,412	Electrodeposition apparatus and method using magnetic assistance and rotary cathode for ferrous and magnetic particles
15	6,881,313	Crater inhibiting method and crater inhibiting agent for cationic electrodeposition coating composition
16	6,878,259	Pulse reverse electrodeposition for metallization and planarization of semiconductor substrates
17	6,872,288	Apparatus for controlling flow in an electrodeposition process
18	6,863,793	Sequential electrodeposition of metals using modulated electric fields for manufacture of circuit boards having features of different sizes
19	6,846,588	Hollow inorganic membranes produced by metal or composite electrodeposition
20	6,846,400	Cathodic electrodeposition coating agents
21	6,827,833	Electrodeposition of metals in high-aspect ratio cavities using modulated reverse electric fields
22	6,815,354	Method and structure for thru-mask contact electrodeposition
23	6,814,915	Method for annealing an electrodeposition structure
24	6,814,850	Acid bath for electrodeposition of glossy gold and gold alloy layers and a gloss additive for same
25	6,811,667	Cathodic electrodeposition coating agents containing bismuth complexes, preparation and use thereof
26	6,807,027	Ruthenium as non-magnetic seedlayer for electrodeposition
27	6,801,352	Electrodeposition display device
28	6,800,508	Semiconductor device, its manufacturing method and electrodeposition frame
29	6,800,189	Method of forming insulating film of conductive cap by anodizing or electrodeposition
30	6,798,556	Locally-switched reversible electrodeposition optical modulator
31	6,797,769	Electrodepositing solution for low-potential electrodeposition and electrodeposition method using the same
32	6,797,409	Electrodeposition process and a layered composite material produced thereby
33	6,797,144	Method for reducing surface defects in an electrodeposition process
34	6,793,797	Method for integrating an electrodeposition and electro-mechanical polishing process
35	6,790,331	ELECTRODEPOSITION COATING FILM THICKNESS CALCULATING METHOD, RECORDING MEDIUM STORED WITH FILM THICKNESS CALCULATING PROGRAM AND READABLE BY MEANS OF COMPUTER, AND ELECTRODEPOSITION COATING FILM THICKNESS SIMULATION APPARATUS
36	6,784,236	Electrodeposition coating composition
37	6,752,915	Web conveying apparatus, and apparatus and method for electrodeposition using web conveying apparatus
38	6,746,588	Cathodic electrodeposition method
39	6,743,837	Resin dispersion for cationic electrodeposition and cationic electrodeposition coating composition including the same
40	6,743,834	Anionic electrodeposition coating composition
41	6,706,166	Method for improving an electrodeposition process through use of a multi-electrode assembly
42	6,685,814	Method for enhancing the uniformity of electrodeposition or electroetching
43	6,673,853	Electrodeposition coating composition
44	6,652,727	Sequential electrodeposition of metals using modulated electric fields for manufacture of circuit boards having features of different sizes
45	6,652,726	Method for reducing wafer edge defects in an electrodeposition process
46	6,652,725	Electrodeposition apparatus for producing electrodeposited copper foil and electrodeposited copper foil produced by the apparatus
47	6,641,711	Electrodeposition coating composition having electrodeposition potentiality and process for electrodeposition coating
48	6,630,064	Composition for electrodeposition of polyimides and method for producing patterned polyimide membranes using the same
49	6,624,272	HOLLOW CROSSLINKED CATIONIC POLYMER PARTICLES, METHOD OF PRODUCING SAID PARTICLES, AND PAINT COMPOSITION, CATIONIC ELECTRODEPOSITION PAINT COMPOSITION, RESIN COMPOSITION, FILLED PAPER, PAPER COATING COMPOSITION, AND COATED PAPER
50	6,624,215	Cationic electrodeposition paint composition

참고 : http://www.uspto.gov

(2) 국내 특허동향

국내특허의 경우, 특허청에서 조사하였는데, 해수를 이용한 전착에 대한 내용은 없는 상태이다. 전착을 이용한 기판 또는 화상제조방법에 대하여 1513건의 특허가 조사되었다. 참고 : http://www.kipris.or.kr/

라. 종합 결론

(1) SWOT분석

SWOT 분석 결과는 표 2.8에 나타내었다.

표 2.8 SWOT분석

강점	· 간단한 원리 및 기구를 이용하여 철근의 부동태 피막의 유지 · 성공시 원천기술의 확보 및 고내구성 구조물의 유지관리에 획기적인 역할을 할 것으로 예상됨 · 친환경 방식방법으로 환경부가형 방청제 사용과는 다름	약점	· 현재까지 선행연구자료의 희박 · 경제성에 대한 연구자료가 없음 · 학술적인 내용으로 포장되어 토목구조물에 적극적으로 사용되지 않을 수 있음
기회 요인	· 정책적인 내구성 및 유지관리 중요성 증가 · 사회적/기술적 중요도에 따라 사회적 요구조건 발생 · LCC의 중요성 증가	위협 요인	· 콘크리트 자체의 고내구성으로 인해 전착이 필요없는 경우 발생 · 외국의 선진기술의 도입시점

제 3장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1절 이론적 배경

연구내용 전개는 우선 당해 연도 연구개발 관련 콘크리트 환경 및 부식기구에 관한 기본이론을 정리한 후 연구 및 시험의 진행 분석하고 그 결과를 요약하였다.

1. 콘크리트와 부식 환경의 관계

(1) 콘크리트는 시멘트 paste와 골재로 구성되는 복합재료이다.

(2) 시멘트로서 일반적으로 이용되는 포트란트 시멘트는 23.1% SiO_2 - 5.0% Al_2O_3 - 3.0% Fe_2O_3 - 63.8% CaO - 1.6% MgO - 2.0% SO_3 - 0.4% Na_2O - 0.5% K_2O등의 조성으로 이루어져 있다.

(3) 여기에 물을 혼합시키면 최초로 유동상태의 시멘트 입자 표면에 수화(水和, Hydration)되며 골격구조를 형성한다.

(4) 그 후 일정시간이 흐르면 경화한 시멘트 강도는 증가하여 치밀한 Gel 상태의 골결구조로 발달해 간다.

(5) 이러한 형성과정을 거쳐 생성된 콘크리트는 그 내부에 많은 틈이 있는 기공(Porosity) 구조를 가진다.

(6) 즉, 콘크리트 내부의 틈은 크게 다음의 두가지 형태로 구분된다.
- 수화물의 Network상에 형성된 작은 ㎚정도의 Gel 기공(공극)
- 콘크리트 경화시 수분이 증발해서 형성된 ㎛정도의 모세관 기공

(7) 그러므로 이와 같은 기공이 있는 콘크리트 중에는 외부로부터 여러 가지 물질이 침입해서 확산하게 된다.

(8) 콘크리트 속으로 외부에서 침입하는 주요환경인자는 크게 물, 공기(산소), 염화물이며, 이들이 철근의 부식에 가장 큰 영향을 주는 3대 인자이다.

(9) 이들 인자가 콘크리트 중에 침입-확산할 때 가장 큰 역할을 하는 경로는 모세관 기공이다.

(10) 그러므로 모세관 공간의 비율이 어느 정도인가에 따라 상기 환경인자의 영향과 밀접한 관계를 가진다.

(11) 모세관 공간의 비율은 콘크리트 형성시 물/시멘트(W/C)비의 증가에 따라 모세관 공간이 증가하게 된다. (<그림 3.1>참조)

※ 荒井康夫:セメントの材料科學, p.171 大日本圖書.1984

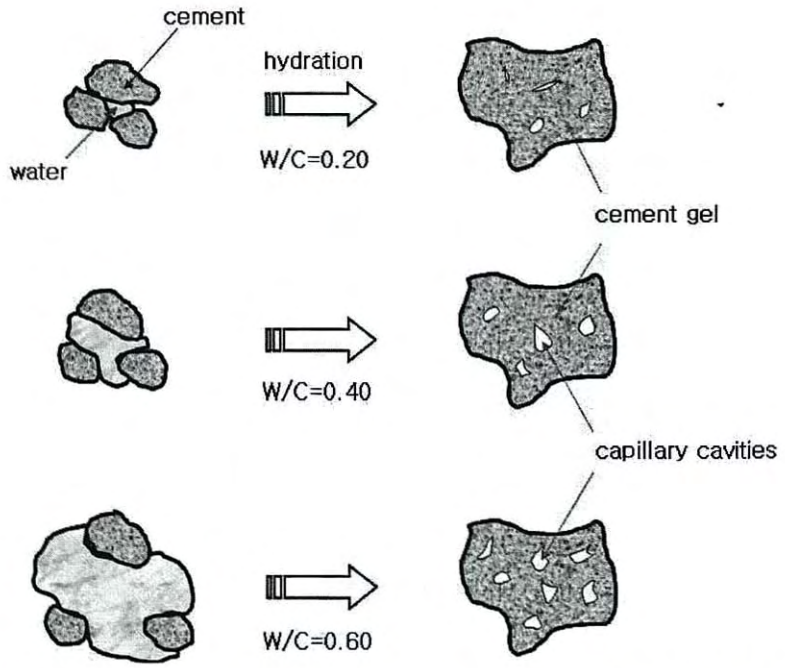


그림 3.1 물/시멘트(W/C)비에 따른 모세관 공간의 변화량

(12) 콘크리트 속에 침입한 물은 그 주변의 화학성분들과 함께 콘크리트 기공(공극)중에 특수한 세공용액을 형성하였다.

(13) 이 기공중의 세공용액에는 $Ca2^{+}$, Na^{2+}, K^{+}, SO_4^{2-}, OH^{-} 등이 포함된 고알카리 분위기를 시멘트 경화와 함께 점차 변해감.

(14) 여기서 알카리성 환경은 주로 Ca^{2+}농도와 밀접한 관계를 갖는 것으로 사료되는데 <그림 3.2>에서와 같이 Ca^{2+}농도가 증가함에 따라 pH가 감소 관계를 나타내고 있다.

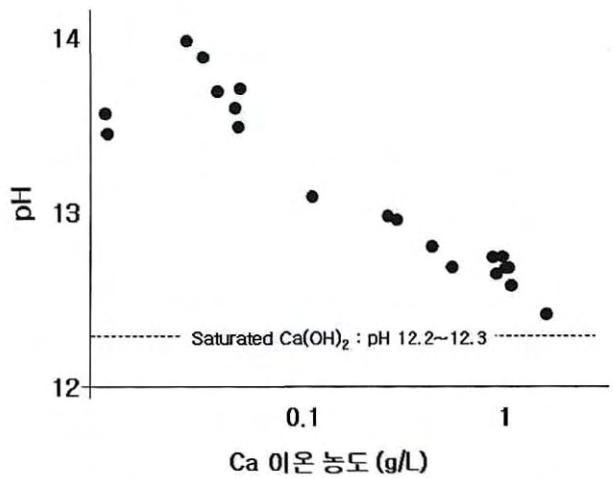


그림 3.2 Ca 이온 농도와 pH의 관계

(15) 이것은 세공용액 중 존재하는 $Ca(OH)_2$에 Ca^{2+}으로 해리했기 때문이라고 사료된다.

(16) <그림 3.3>에서는 콘크리트가 경화함에 따라 Ca^{2+}농도는 낮아지는 반면 Na^{2+}나 K^{+}등의 농도비율이 높게 되며 수산화물이온의 농도도 전체적으로 증가하는 경향을 나타내었다.

※ X.G Zhang :Corrosion and Electrochemistry of Zinc, p357, Plenum Press.1996

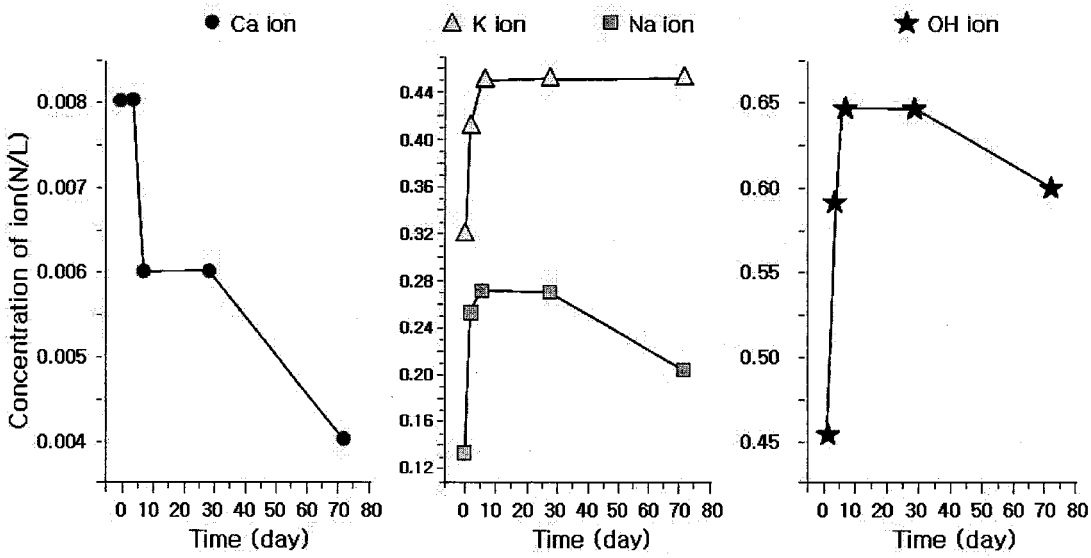


그림 3.3 콘크리트 속에 존재하는 Ca, K, OH농도의 시간에 따른 변화

(17) 따라서 콘크리트의 세공 중에는 상기의 $Ca(OH)_2$, $Na(OH)_2$, KOH등의 고알카리성 물질이 다수 분포하며, 철근은 이러한 환경 중에 존재한다는 것을 생각할 수 있다.

표 3.1 일반 콘크리트 용액 중의 화학적 조성 예

원소	Ca^{2+}	Na^{+}	K^{+}	Fe^{3+}	Al^{3+}	SiO_3^{2-}	SO_4^{2-}	Cl^{-}	Mg^{2+}
농도	930	220	660	<1	<1	<1	310	<10	<1

2. 알카리 환경 중 철의 부식 특성

(1) 콘크리트와 같은 알카리 환경 중 철의 부식거동 경향은 여러 가지 수용액 중 금속의 평형론적 안정성을 나타내는 <그림 3.4>의 철(Fe)의 E(전위)-pH도(Pourbaix diagram)로 추정가능하였다.

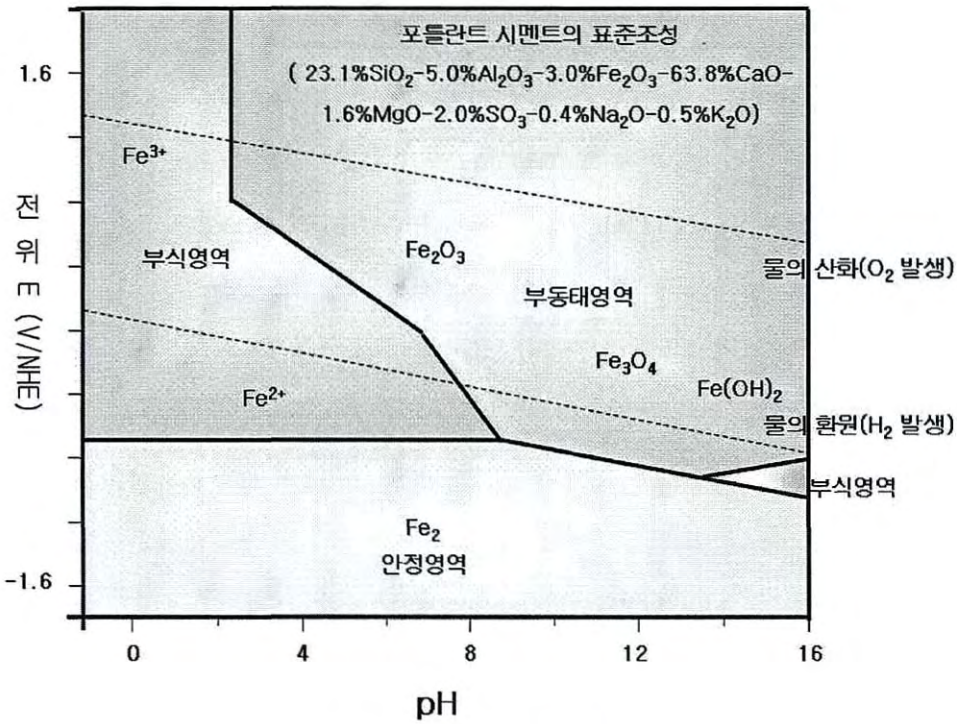


그림 3.4 Fe의 E-pH도

(2) 즉, 이 E-pH도에 의하면, 철은 중성부근에서 알카리성 영역에 걸쳐 표면에 치밀한 부동태(Passivity)의 철 산화물을 형성하므로서 내식성이 향상되는 것을 알 수 있다.

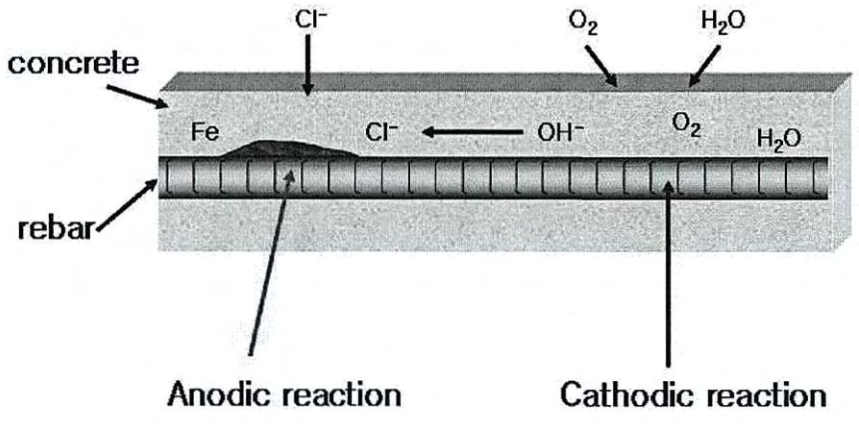
(3) 반면, 콘크리트 중의 철근은 전술한 콘크리트 외부의 물, 산소, 염화물 등의 침입으로 인해 부식하게 된다.

(4) 이 중 특히 Cl^-음이온의 염화물은 철표면에 특이하게 흡착하고 그 주변의 수용액 중에 있던 대표적인 H^+양이온이 전기적 중성상태로 결합하게 된다.($H^+ + Cl^- \rightarrow HCl$)

(5) 이로 인해 Cl^-염화물이 흡착한 표면주변은 국부적으로 수소이온농도가 높은 산성영역이 형성되어 부동태화된 철산화피막을 파괴하면서 철의 부식이 진행된다.

(6) 즉, <그림 3.5>에서 나타내는 바와 같이 양극부위의 철은 이온화되어 용해하며 전자를 방출하고 전자를 받은 음극부위에서는 용존산소의 환원에 의

해 형성된 OH^-가 Fe^{2+}와 결합되어 부식생성물을 형성-팽창(2~10배 ↑)하며 철근의 부식을 진행시키는 결과를 갖게 된다.



$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$

$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$

$4e+ + 2H2O + O2 \rightarrow 4OH-$

$4Fe(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3H_2O(rust) + 2H_2O$

그림 3.5 철근의 부식 메커니즘

3. 아연 및 알루미늄 금속의 E-pH도

(1) 다음의 <그림 3.6>과 <그림 3.7>은 아연 및 알루미늄 금속의 E-pH도를 나타내었다.

(2) 이 E-pH도에 의하면, 콘크리트와 같은 알카리 환경하에서는 Zn은 pH10을 경계로 내식성이 안 좋은 것으로 나타나고 있다.

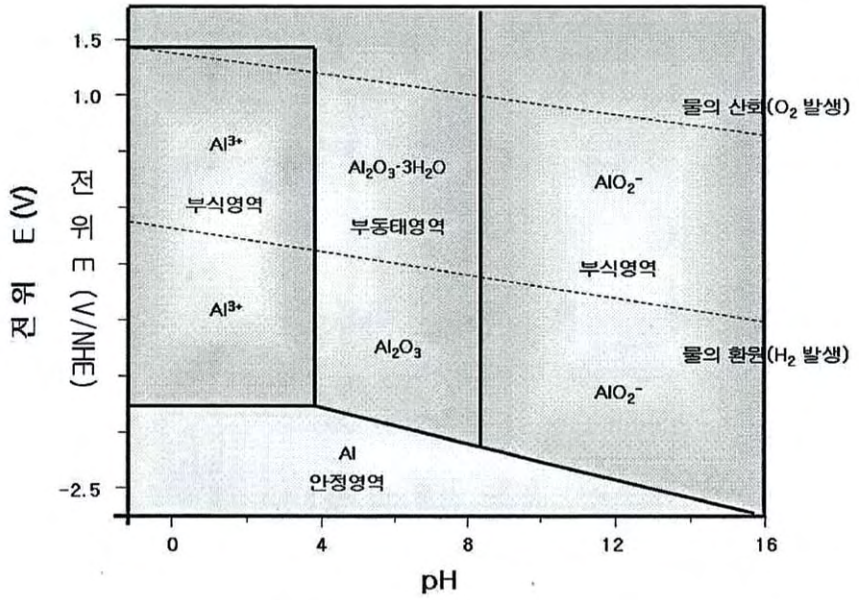


그림 3.6 Al의 E-pH도

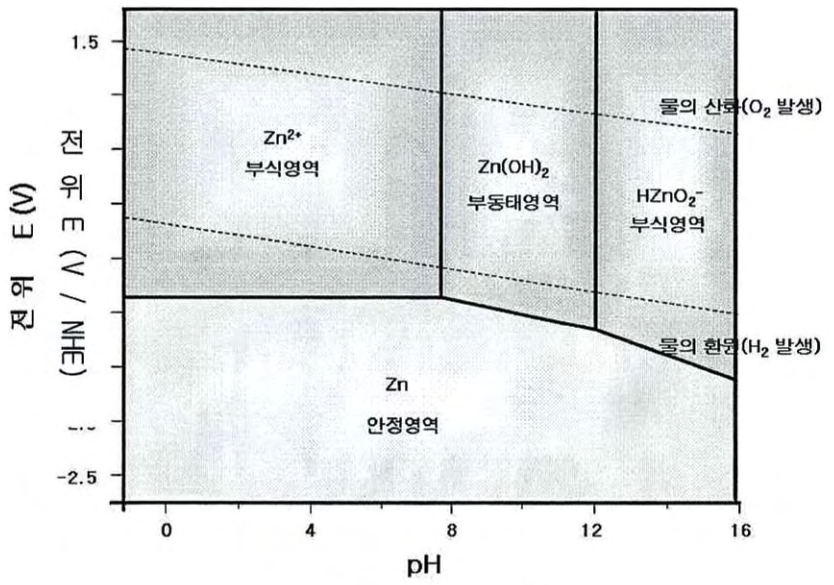


그림 3.7 Zn의 E-pH도

4. 바닷물을 이용한 코팅기술

(1) 일반적으로 바닷물 속에는 표 3.2에서 볼 수 있는 바와 같이 많은 미네랄 성분이 용존하고 있다. 바닷물을 이용한 전착 코팅기술은 <그림 3.8>에 도시한 바와 같이 해수 중에 용존하는 많은 성분들 중에 주로 Ca, Mg 등의 양이온이 $CaCO_3$ 혹은 $Mg(OH)_2$를 주성분으로 하는 화합물의 형태로 음극 표면에 균일하게 석출하여 코팅피막을 형성하는 것이다. 이와 같이 $CaCO_3$나 $Mg(OH)_2$의 형태로 석출되는 이 화합물을 석회질막이라고 한다.

표 3.2 해수 중에 함유된 미네랄 성분

Anions(-Ion)	Symbol	Free-ion(%)	Weight ratio
Chloride	Cl^-	100	55.07
Sulfate	SO_4^{2-}	50	7.72
Bicarbonate	HCO_3^-	67	0.70
Bromide	Br^-	100※	0.19
Borate	H_2BO^{3-}	10※	0.01
Fluoride	F^-	100※	0.01
Cations(+Ion)	Symbol	Free-ion(%)	Weight ratio
Sodium	Na^+	99	30.62
Magnesium	Mg^{2+}	87	3.68
Calcium	Ca^{2+}	91	1.18
Potassium	K+	99	1.10
Strontium	Sr^{2+}	90	0.02

(2) 해수 중에서 <그림 3.8>에서 나타내는 바와 같이 정류기를 통해 두 금속판에 전류를 흘리게 되면, 음극의 표면에서는 식 (1) 및 (2)와 같은 용존산소 환원반응과 수소발생반응이 일어난다.

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^- \quad (1)$$

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

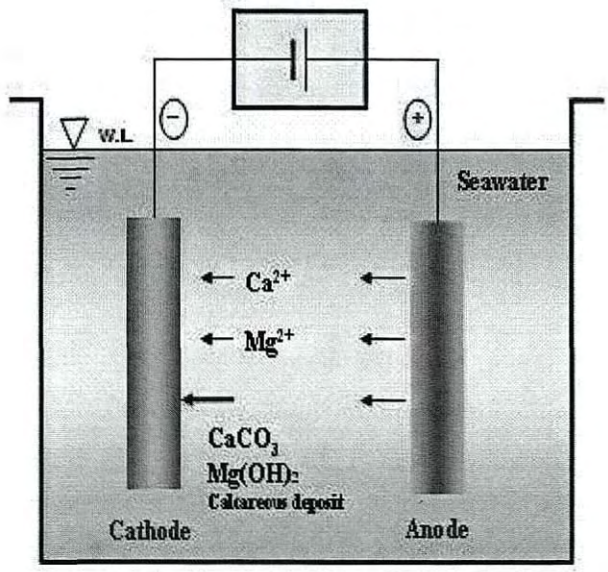


그림 3.8 해수 중 전착코팅막의 형성 원리

(3) OH^-이온이 발생하게 되면 음극표면과 접해있는 용액에서는 pH가 증가하고 또한 H^+이온은 감소하게 된다. <그림 3.9>는 이러한 상태를 나타내고 있고, 금속과 용액계면에서의 pH는 OH^- 이온의 생성과 확산 또는 대류 등에 의한 OH^-의 소모 에 따라서 지배된다.

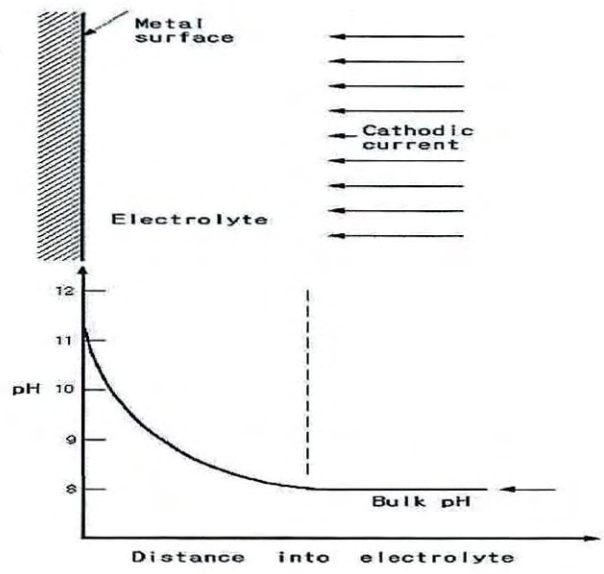


그림 3.9 음극 표면과 용액계면 사이에서의 pH변화

(4) 해수 중 또 다른 반응으로써 대기 중의 이산화탄소(CO_2)가 물에 용해(식 3,4,5)되어 물 분자와 결합하여 H_2CO_3를 형성한다. 형성된 H_2CO_3는 물 분자 보다 약한 결합으로 연결되어 있기 때문에 H^+, HCO_3^-이온으로 해리 되고, 때때로 $2H^+$, CO_3^{2+}로 해리된다.

$$CO_2 + H_2O = H_2CO_3 \quad (3)$$

$$H_2CO_3 = H^+ + HCO_3^- \quad (4)$$

$$HCO_3^- = H^+ + CO_3^{2-} \quad (5)$$

$$OH^- + HCO_3^- = H_2O + CO_3^{2-} \quad (6)$$

$$CO_3^{2-} + Ca^{2+} = CaCO_3 \quad (7)$$

$$2OH^- + Mg^{2+} = Mg(OH)_2 \quad (8)$$

(5) 해수 중 음극표면의 pH가 높은 환경에서는 Mg^{2+}이온이 우선적으로 OH^-이온과 반응하여 $Mg^{2+}(OH)_2$를 형성하게 되고 시간이 지남에 따라 $Mg^{2+}(OH)_2$의 막 두께가 증가하게 되어 전류밀도가 감소하므로 코팅막의 표면에서는 pH가 낮아지게 된다. 그 결과 OH^-이 HCO_3^- 이온과 결합하여 CO_3^{2-} 이온이 형성하게 된다. 이 때 해수 중에 존재하고 있는 Ca^{2+}는 CO_3^{2-} 와 결합하여 $CaCO_3$가 형성된다. 이상과 같은 원리를 통하여 해수 중 전착 코팅막이 형성하게 되는 것이다. 또한, $Mg(OH)_2$피막이 부분적으로 방식피막의 효과를 나타낼지라도 표층에서는 포화되어 있지 않고, 해수의 pH가 증가해야 형성되기 때문에 주된 방식효과를 기대할 수는 없다. 반면에 $CaCO_3$는 표층에서는 포화되어 열역학적으로 안정하기 때문에 방식피막의 효과가 크다고 할 수 있다. 그렇기 때문에 $CaCO_3$ 중심의 코팅막을 형성하고자 다음과 같은 실험을 실시하였으며 이로부터 도출된 결론을 통해 철근에 전착 코팅을 시도 하고자 한다.

제 2 절 기존 방식 철근의 품질조건 및 시방규정

기존 방식철근의 품질조건과 시방규정을 검토하여 개발된 방식철근의 품질규정과 제작 매뉴얼, 시방서등에 기준으로 삼고, 품질기준에 맞는 시험방법을 선택하여 개발된 철근의 방식효과 및 구조성능의 참고자료로 활용하고자 한다.

1. 한국 산업 규격(KS)

가. 에폭시 피복 철근(Fusion bonded epoxy coated reinforcing steel bars)

(1) 에폭시 피복 철근의 종류와 기호

종류	기호
에폭시 피복철근	SD30A-FBE
	SD30B-FBE
	SD35 -FBE
	SD40 -FBE
	SD50 -FBE

(2) 품질규정

(가) 겉모양 : 피복면은 경화 후 균일하여야 하며 육안으로 식별되는 구멍, 기포, 갈라짐, 미피복면이 없어야 한다.

(나) 피복두께 : 피복두께는 경화후 비파괴 두께 측정기를 사용하여 일정한 간격으로 측정하여 180±50㎛이어야 한다.

(다) 핀홀 : 피복 철근의 핀홀(핀홀 시험기 사용)빈도는 미터(M)당 5개소 이하

(라) 굽힘성 : 피복철근의 굽힘성은 굽힘성 시험절차에 따라 시험할 경우 철근의 바깥쪽 피복이 갈라짐이나 벗겨짐이 없어야 한다.

항목		규정치
부착성		도막의 벗겨짐이 없어야 한다.
내충격성		도막의 갈라짐, 벗겨짐이 없어야 한다.
내굽힘성		시험편의 굽힘이 120°일 때 도막의 갈라짐, 벗겨짐이 없어야하다.
내약품성	염화칼슘	3몰 용액에 45일간 침지 후 도막의 부풀음, 갈라짐, 녹슨 부분이 없어야 한다.
	수산화나트륨	3몰 용액에 45일간 침지 후 도막의 부풀음, 갈라짐, 녹슨 부분이 없어야 한다.
	수산화칼슘	포화용액에 45일간 침지 후 도막의 부풀음, 갈라짐, 녹슨 부분이 없어야 한다.
염수분무시험		도막의 부풀음, 갈라짐, 녹슨 부분이 없어야한다.
콘크리트에 대한 부착력		피복되지 않은 철근의 80% 이상

나. 철근콘크리트용 아연도금 봉강(Galvanized bars for concrete reinforcement)

(1) 아연도금 봉강의 종류와 기호

종류	기호	용도
아연도 이형 봉강	SD 300G	일반용
	SD 350G	
	SD 400G	
	SD 500G	
	SD 600G	
	SD 700G	
	SD 400WG	용접용
	SD 500WG	

(2) 품질규정

(가) 겉모양 : 아연도 봉강은 그 모양이 양호하고 품질이 균일하여야 하며 사용상 해로운 결함이 없어야 한다.

(나) 표준길이 : 표준 길이는 3.5 4.0 4.5 5.0 5.5 6.0 6.5 7.0 8.0 9.0 10.0 11.0 12.0m로 하고 표준길이 이외의 치수는 주문자와 제조자 사이에서 협의한다.

(다) 밀착성 : 도막피막은 소지와 잘 밀착하고, 보통취급으로 박리또는 균열이 생기지 않아야 한다.

2. 콘크리트 표준시방서

■ 2.재료 (2.2.1 철근 및 용접철망)

에폭시를 도막할 철근은 KSD 3504에 적합하여야 하고, 에폭시 도막 분체도료의 품질검사는 KSM 5250에 따른다.

「해안지역에 건설되는 철근콘크리트의 구조물과 같이 염해에 의한 철근부식이 우려되는 경우 철근의 표면에 분체 에폭시수지 도료를 사용하여 정전분체도장을 실시하여 콘크리트 속으로 침입한 염화물 이온이 직접 강재에 접촉하지 않도록 한 에폭시 수지 도장 철근을 이용하는 것이 유효하다. 에폭시 수지 도장철근은 수지도료의 품질, 철근의 원재료의 조정, 도장두께 혹은 핀홀의 존재 등에 의해 그 방식 성능이 크게 좌우된다. 또 충격이나 구부림 가공 등에 의해 도막에 균열이나 박리가 생기는 수가 있으며, 이들의 결함이 생기면 에폭시 수지 도장철근의 내식성이 현저히 손상되는 경우가 있다.」

제 3 절 용융아연도금 철근개발

1. 용융아연철근 제작을 위한 용융도금 및 제어조건 결정

가. 시험편 제작

(1) 용융도금용 금속으로 아연 및 알루미늄을 선정하였다. 아연 및 알루미늄을 이용한 용융 도금을 실시하게 된 이유는 Al과 Zn의 경우 Fe 보다 이온화 경향이 큰 금속으로서 Fe의 희생양극적인 역할을 수행함과 동시에 실용화 전환시에 용이하게 적용할 수 있기 때문이다.

(2) 철근 종류는 이형철근(SD)이며, 직경은 D10, D16, D19, D25로 4가지 종류의 철근을 이용하여 100% Zn, 96% Zn + 4% Al, 45% Zn + 55% Al, 100% Al 조성의 도금 시험편을 제작하였다.

(3) 용융도금 종류별 제작조건 및 착안점은 표 3.3에 나타내었다.

표 3.3 용융도금 및 제어조건 및 착안점

용융도금 종류	제어조건		착안점
	온도(℃)	Flux	
100% Zn	450±10	NH_4Cl + $ZnCl_2$ (3:1 mole비)	공정 용이성 경제성
96% Zn + 4% Al	440±10	NH_4Cl, $ZnCl_2$ 등	공정 유동성 합금층 고려
45% Zn + 55% Al	550±10	NH_4Cl, $ZnCl_2$	중성환경중 내염수분무 특성
100% Al	690±10	수용성 : Kl, KF, NH_4F 용융성 : KCl, NaCl, Na_3AlF_6, AlF	내열성 내식성

※ 욕조조건 : 온도, 침지시간, Flux, 전후처리 조건
Fulx : 산화, 질화, 급냉방지를 위해 용탕표면에 첨가하는 용제

(4) 용융도금시험편의 제작공정은 다음과 같다.

(가) 표면연마처리 : 강재표면에 Emery Paper #100~400 사용처리

(나) 산세 : 산화스케일 제거, 염산 10~15%, 상온, 10분 침적

(다) 수세 : 산성분 및 오염물 제거, 실온 10분

(라) Flux : 철염제거, 도금촉매제, 80℃, 3~5분 침적

(마) 용융도금 : Zn … 450±10℃, 10~15분 침적, Al…690±10℃ 10~15분 침적

(바) 후처리 : 4%HNO_3 용액(Al) 용융염 Flux 제거, 3~5분 실온침적

(사) 수세 : 표면 후처리 성분 제거

(아) 건조 완료

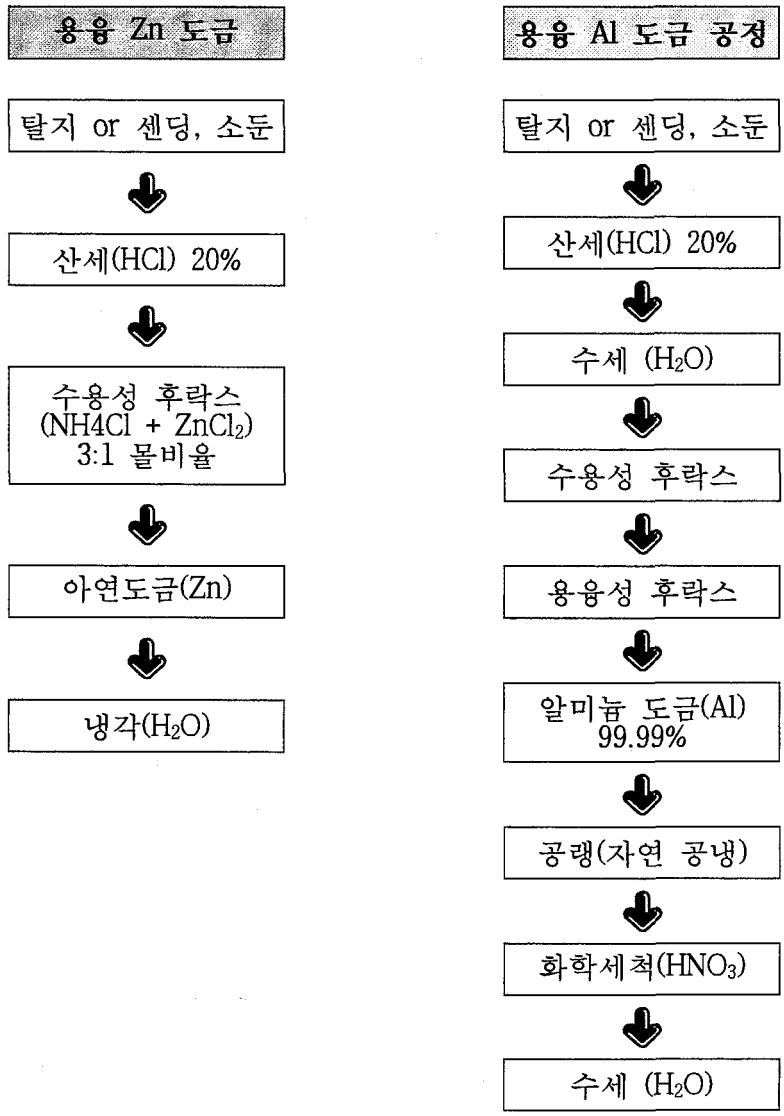


그림 3.10 용융 Zn 및 Al 도금시험편의 제작 공정도

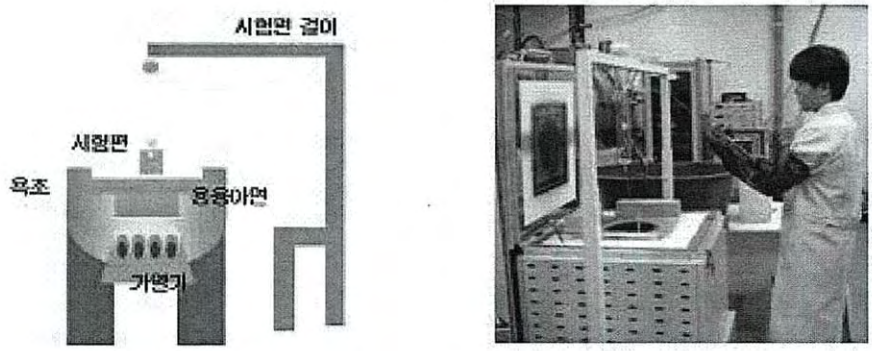


그림 3.11 시험편 제작 전경

나. 시험방법

시험은 표 3.4와 같이 실시하였다.

표 3.4 시험방법

시험항목	시험방법	시험장비	규격
도금두께 측정	측정기 및 OM 단면 측정	Nikon EPIP-HOT 300	KSD 0246
표면,단면조직 관찰	UOM, SEM	JEOLISM-5410	ASTM
성분 분석	EDX, XRD	D/MAX-2000	ASTM
자연침지시험	3% NaCl, 3% NaCl+콘크리트 용액 중 Cyclic Voltameter	SSCE.Data-logger	
가속분극측정	3% NaCl용액, 1% NaOH용액, 1%KOH용액, 1%$Ca(OH)_2$,, 콘크리트 용액, $Ca(OH)_2$+콘크리트 용액, $Ca(OH)_2$+ 3% NaCl +콘크리트 용액 중 Cyclic Voltameter	Potentio-stat (CMS 100, 미국 Gamry Inst.)	ASTM G61
염수분무시험	3% NaCl, 25℃, 240hr	Mult.SSCT	KSD 9502
표면절곡시험	용융도금철근 종류별 90° 절곡	Bending Machine.절곡	KSD 0804

(1) 시험편 용융 도금 두께 측정

(가) 용융도금처리한 강재의 도금두께를 광학현미경을 이용하여 측정하였다.

(나) 두께를 측정하기 위하여 시험편의 일부분을 절단하여 에폭시 수지를 이용하여 마운팅을 하였다.

(다) 마운팅한 시험편은 샌드페이퍼 Grit 100 → 2000번까지 사용하여 연마한 후 알루미나 분말 수용액을 이용하여 Polishing을 하였다.

(라) Polishing한 시험편은 5% HNO_3 + 95% Alcohol의 용액으로 에칭을 실시한 후 광학현미경(Nikon EPIPHOT-300)을 이용하여 두께를 측정하였다.

(2) 시험 용액

(가) 3% NaCl 용액

(나) 1% $Ca(OH)_2$ 용액

(다) 1% NaOH 용액

(라) 1% KOH 용액

(마) 0.008 mol $Ca(OH)_2$ + 0.13 mol NaOH + 0.32 mol KOH 수용액 (이하 혼합 수용액이라 함)

(바) 콘트리트 기본 용액(물시멘트 비 50% 시멘트paste에서 경화 전 흡입 여과시킴 pH13)

(사) 콘크리트 용액 + NaCl(%별)

※ 콘크리트 용액…Ca;0.012, Na;0.0035, K;0.077, Cr;0.0001, Al;0.00000012(mol/dm^3)

① 시험 용액은 전기화학적 부식특성을 알아보기 위해 가장 많이 사용되는 3% NaCl용액과 콘크리트 환경인 알카리성 환경의 용액에서 실시하는 것으로 계획하였다.

② 즉, <표 3.5>는 본 시험에서 진행한 각종 시험편에 대한 시험용액을 나타내고 있다.

③ 또한 <그림 3.12>는 본 시험에서의 사용 용액의 pH를 측정한 값을 나타내고 있다.

(3) 시험장치

시험은 부식경향과 내식특성을 살펴보기 위하여 부식가속시험인 전기화학적 부식시험 방법 중 하나인 싸이클릭 볼타메트리 시험과 염수분무시험을 실시하였다.

표 3.5 각종 시험편별 사용한 시험용액 (0.5kmol/m^3)

3% NaCl	1% $Ca(OH)_2$용액	1% NaOH용액	1% KOH용액	혼합 용액	$CaOH_2$ - 혼합용액	$CaOH_2$ - 혼합용액 + 3% NaCl
Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
Zn	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn
Al	Al	Al	Al	Al		
45% Zn - 55% Al	45% Zn - 55% Al	45% Zn - 55% Al	45% Zn - 55% Al	45% Zn - 55% Al		

※ 혼합 용액 : 0.008 mol $Ca(OH)_2$ + 0.13 mol NaOH + 0.32 mol KOH

<그림 3.12>는 각각의 용액의 pH를 측정하는 그림이다. 측정 결과는 1% $Ca(OH)_2$ 용액의 pH는 12.5, NaOH 13.80, KOH 14.00, 혼합수용액 14.00로 알카리성을 나타내고 있다.

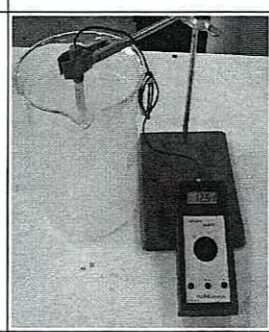
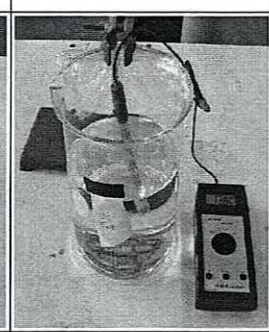
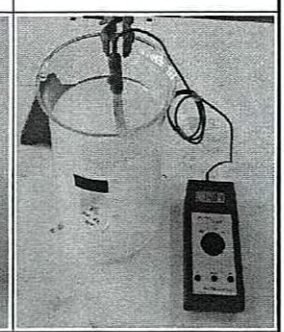
구 분	$Ca(OH)_2$	NaOH	KOH	혼합 용액
측정 전경				
pH	12.51	13.80	14.00	14.00

그림 3.12 각종 측정용액의 pH 측정 전경

(가) 각종 용융도금 시험편의 전기화학적 부식시험 방법

① 전기화학적 부식 특성을 알아보기 위하여 싸이클릭 볼타메트리 측정을 통하여 평가를 실시하였다. 각각의 시험편은 동일한 노출면적(1㎠)만을 노출시켜 탈기한 3% NaCl용액과 탈기한 1% $Ca(OH)_2$용액(pH : 12.5) 중에서 싸이클릭 볼타메트리 측정을 통하여 분극 측정을 하였다.

② 싸이클릭 분극측정용 Potentio-stat는 미국 Gamry Instrument사의 CMS

100 종합 부식시스템을 사용하였다.

③ 분극전지(Polarization cell)는 시험편인 작동전극(Working Electrode)과 백금 대전극(Counter Electrode)이 서로 양극과 음극이 되고 염화은 기준전극(Ag/AgCl, SSCE)이 연결되는 3전극계로 구성되어 있다.

④ <그림 3.13>과 <그림 3.14>는 싸이클릭 볼타메트리 시험 개요도와 전경을 나타내었다.

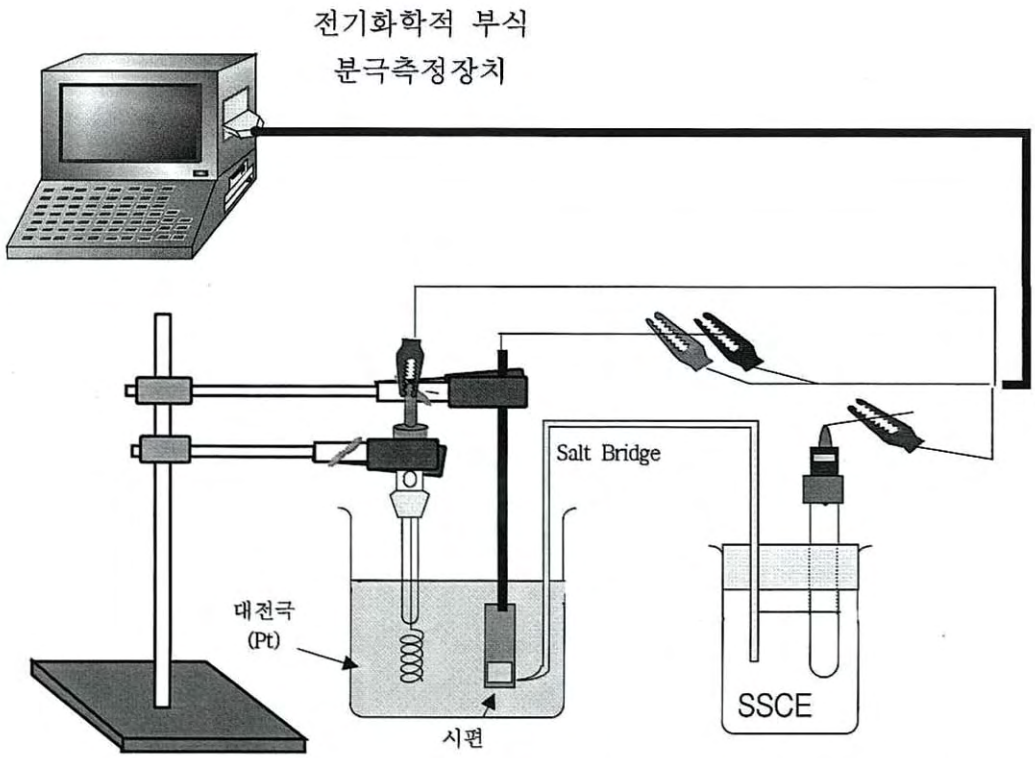


그림 3.13 전기화학적 싸이클릭 볼타메트리 시험 개요도

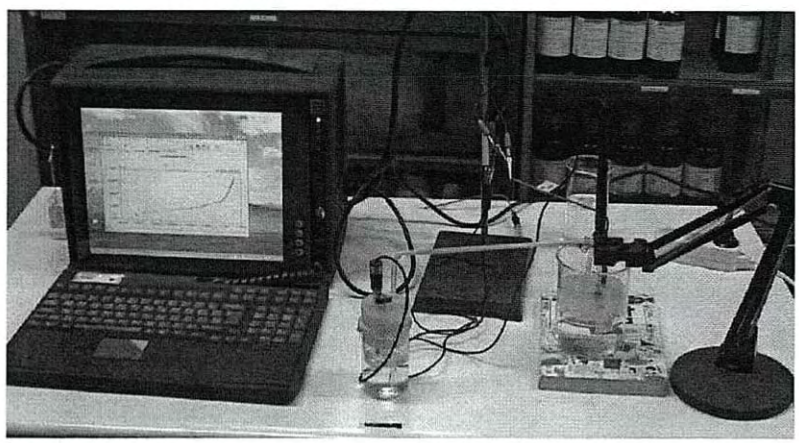


그림 3.14 싸이클릭 볼타메트리 시험 전경

⑤ 각종 시험편의 부식경향을 조사하기 위한 싸이클릭 볼타메트리 분극 시험 방법은 각각의 용액에서 1시간 동안 개로전위를 측정한 후 개로전위보다 10mV 낮은 전위에서 시작하며 개로전위에서 1V 상승시킨 후 반대방향으로 개로전위보다 100mV 낮은 전위까지 측정하였다.

⑥ 한계전류는 5mA로 분극시켰다.

⑦ 이때의 주사속도(Forward Scan Rate, Reverse Scan Rate)는 1mV/sec로 측정하였다.

표 3.6 시험편 종류별 시험조건

시험편 노출 면적	$1cm^2$
한계전류밀도	$5mA/cm^2$
주사속도 (Scan Rate)	1mV/sec
용 액	탈기한 3% NaCl용액
	탈기한 1% $Ca(OH)_2$ 용액
	탈기한 1% NaOH 용액
	탈기한 1% KOH 용액
	0.008 mol $Ca(OH)_2$ + 0.13 mol NaOH + 0.32 mol KOH 혼합 용액
	0.008 mol $Ca(OH)_2$ + 0.13 mol NaOH + 0.32 mol KOH 혼합 용액 + 3% NaCl
온 도	상온 (20℃)

(나) 염수분무시험

부식 가속 시험 중 하나인 염수분무시험은 일정 기간 동안 건·습을 반복하여 그에 따른 금속의 부식경향을 시험편의 무게 감소량 측정 및 표면의 부식 상태를 살펴보고 평가하는 방법이다. <그림 3.15>는 염수분무시험 전경을 나타내었다.



그림 3.15 염수분무시험 전경

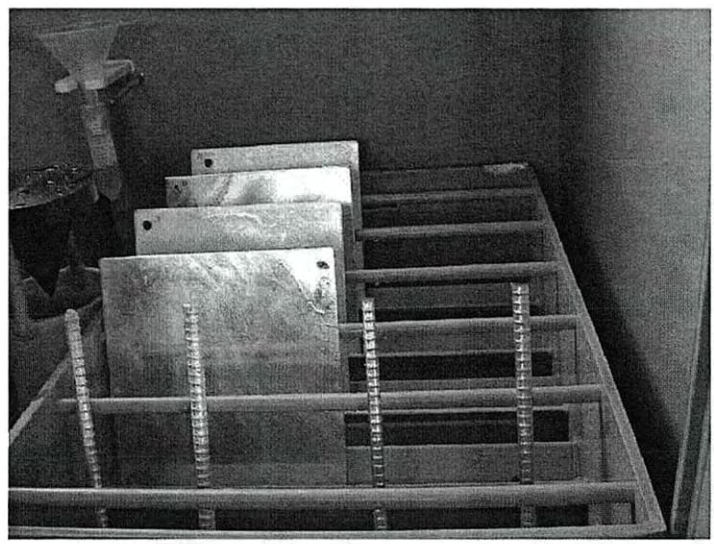


그림 3.16 염수분무 시험 시험편 설치 전경

다. 시험 결과

(1) 용융도금 시험편

(가) 현재, 순Zn, 순Al 및 Zn-4%Al, Zn-55%Al에 대한 용융도금

(나) <그림 3.17>은 철근 및 강판에 제작한 용융Zn 및 Al 시험편을 나타내고 있다.

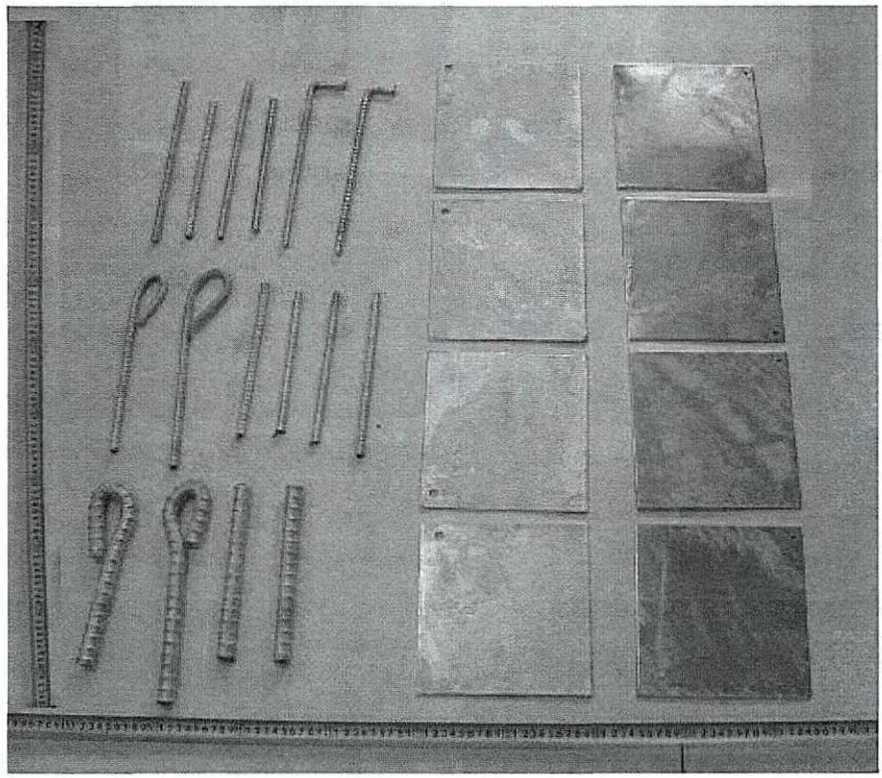


그림 3.17 철근 및 강판에 제작한 용융 Zn 및 Al 시험편의 전경

또한, <그림 3.18>과 <그림 3.19>는 본 시험에서 제작한 용융Zn 및 용융Al 시험편의 단면관찰사진을 나타내고 있다.

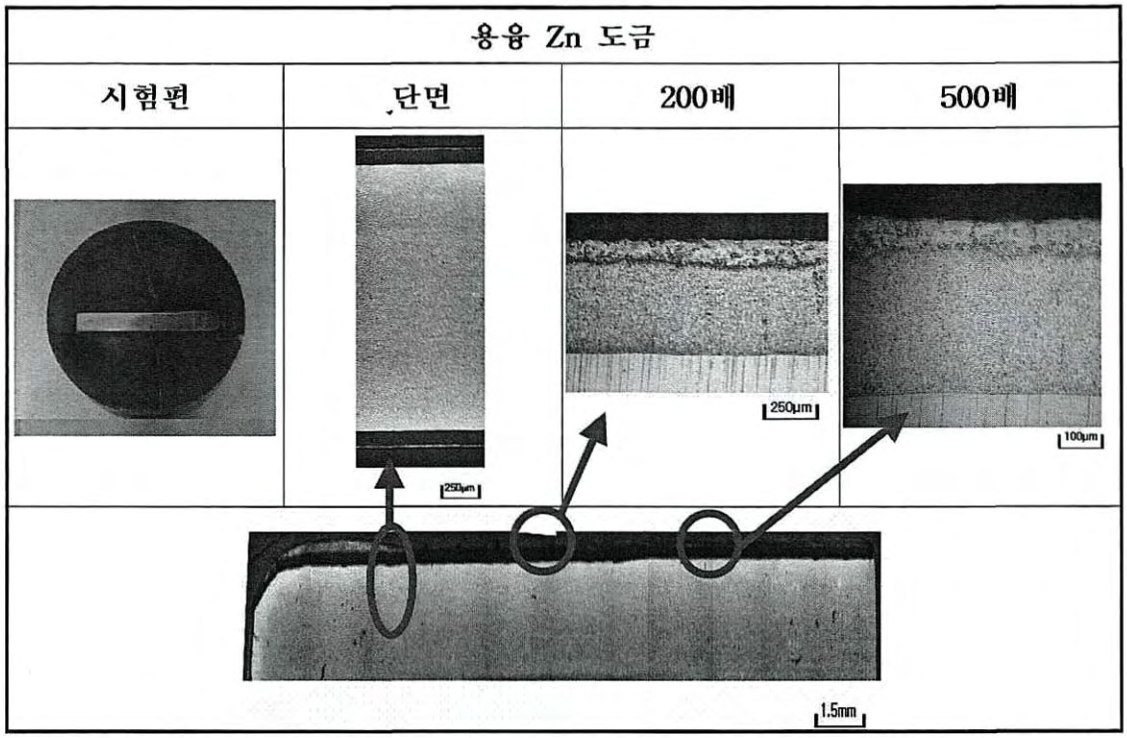


그림 3.18 제작한 용융 Zn 도금 시험편 및 현미경관찰 사진

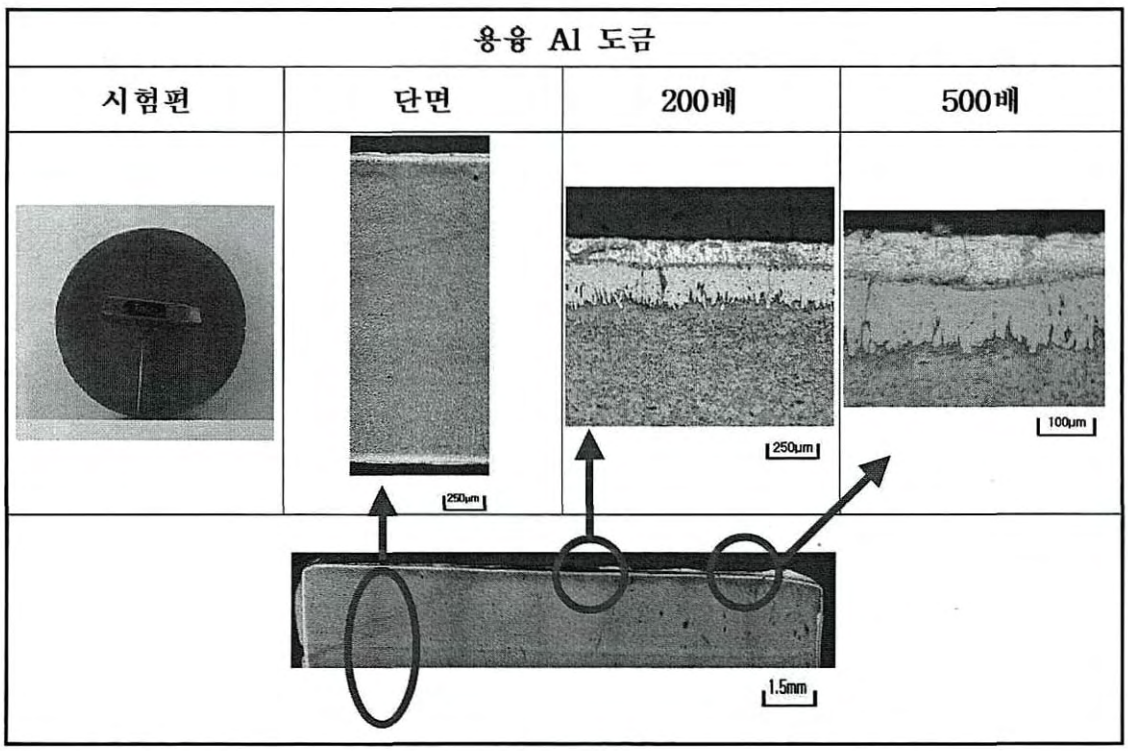


그림 3.19 제작한 용융 Al 도금 시험편 및 현미경관찰 사진

(다) 본시험에 제작한 용융 도금한 시험편의 두께는 평균값으로 <표 3.7>과 같이 나타났다.

표 3.7 용융 도금한 시험편의 평균 두께값

용융 도금 시험편의 종류	용융 Zn 도금	용융 Al 도금
용융 도금 평균 두께 (㎛)	74 (±10)	68 (±10)

보통, 모재무게의 6~7% 정도 부착되고 있다.

※ Zn 20g/㎠ 용융도금시 Zn의 밀도가 7.13g/㎤(293K)이므로 20g/㎠ ÷ 7.13g/㎤≒ 2.805(㎜) 두께 도금된 것으로 산출할 수 있다.

(2) 각종 부식 환경 중 전기화학적 부식특성 경향 측정

(가) 개로 전위 측정 결과

① 여러 시험용액에서 각 시험편의 싸이클릭 볼타메트리 측정 전 1시간 동안 침지시켜 측정한 개로 전위 결과를 <그림 3.20>에 나타내었다.

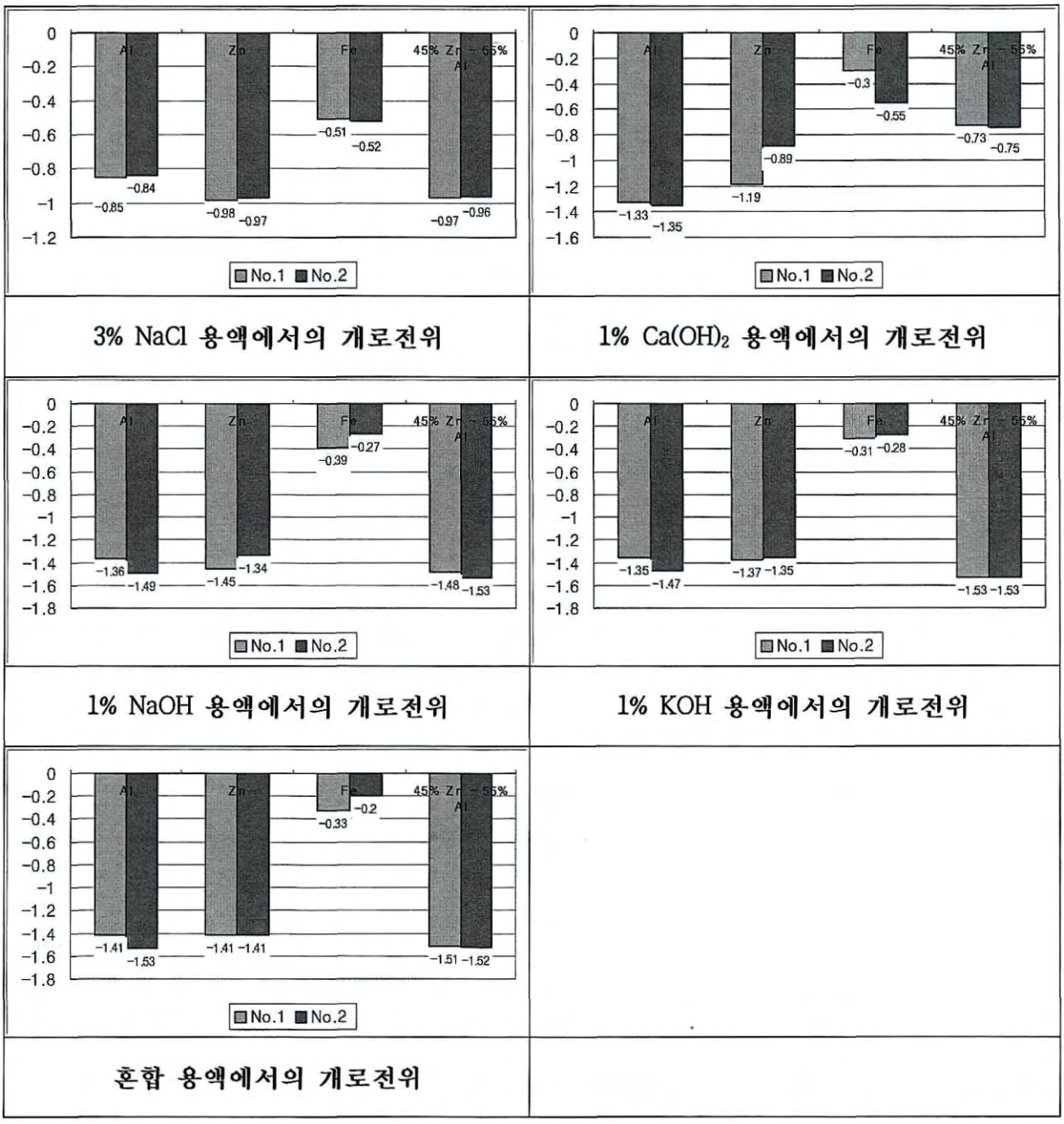


그림 3.20 각종 시험용액에서의 시험편의 개로전위 측정 결과

② <그림 3.21>은 상기 측정한 용융도금 Al, Zn, Fe 그리고 45% Zn - 55% Al의 개로전위 시험편의 시험용액별로 개로전위 측정결과를 비교하여 나타낸 것이다.

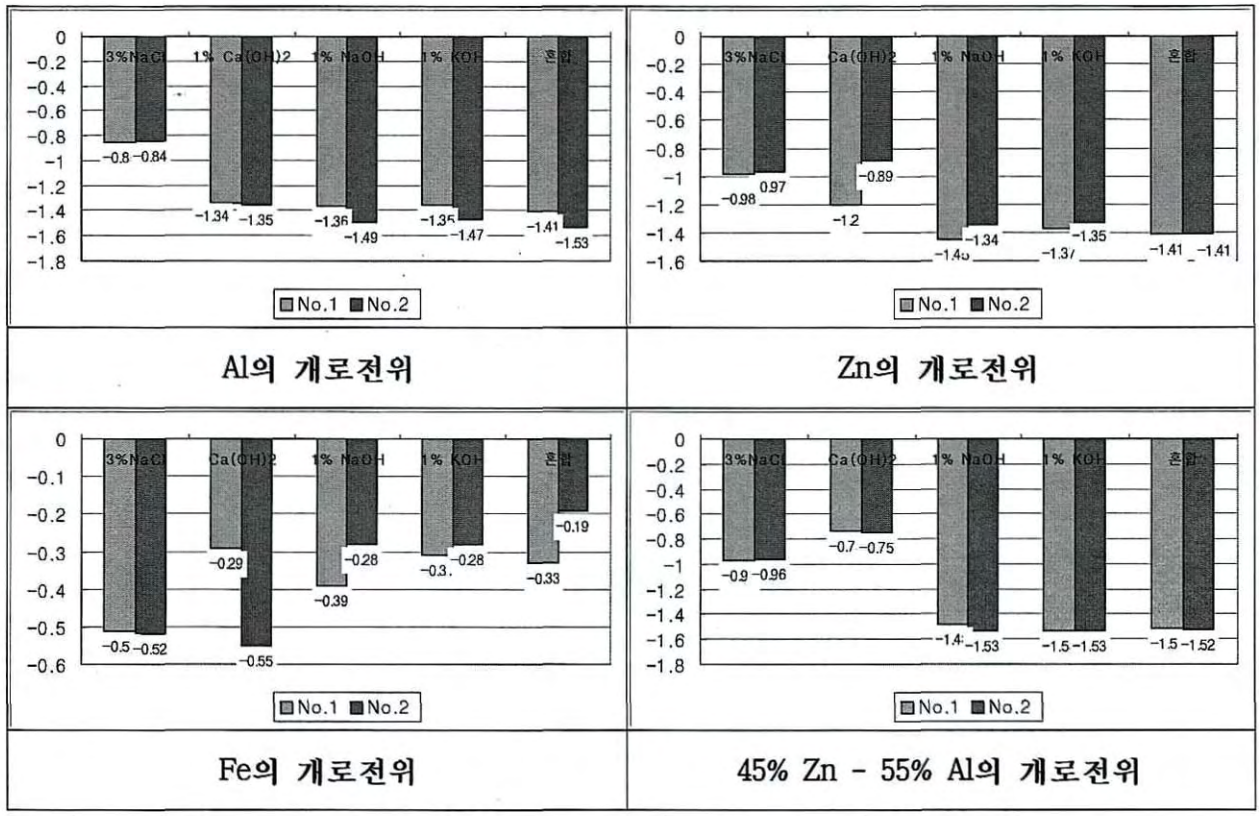


그림 3.21 각 용액의 종류에 따른 각 시험편 의 개로전위 측정 결과

③ <그림 3.22>는 혼합용액에서의 Ca용액으로 침지하였을 때와 3% NaCl첨가하였을때의 Fe와 Zn의 개로전위 측정결과를 나타낸 것이다.

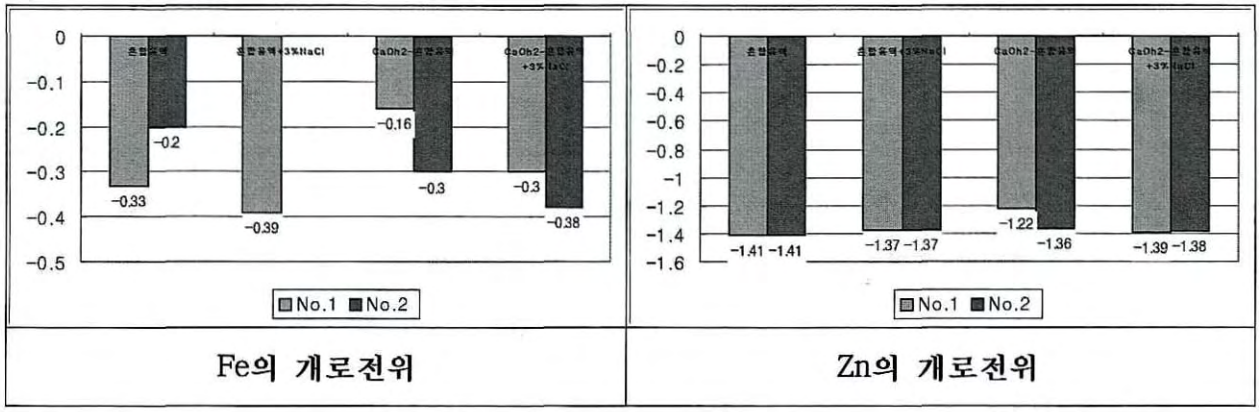


그림 3.22 Ca용액으로 침지하였을 때와 3% NaCl을 첨가 한 시험편의 개로전위 측정 결과

④ 각 시험편에 대한 개로 전위 측정결과 각 용액의 pH 값에 따라 다른 전위값을 나타내었다. 즉, Al의 경우 중성 환경인 3% NaCl 용액에 비해 알카리 분위기 용액에서는 상대적으로 비한 전위값을 나타내었으며, Zn의 경우에도 Al과 마찬가지로 알카리 분위기용액에서는 중성환경에 비해 상대적으로 낮은 전위값을 나타내었다.

⑤ 그에 비해 Fe의 경우 중성환경인 3% NaCl 용액보다 알카리 환경에서 귀한 전위값을 나타내었다.

⑥ 이것은 E-pH도에서 나타나 있듯이 Al과 Zn의 경우 중성환경에서는 부동태피막으로 인해 내식성이 좋으나 알카리 환경에서는 내식성이 안 좋은 것을 나타내며, Fe의 경우 중성환경보다 알카리 환경에서의 내식성이 우수함을 알 수 있다.

⑦ $Ca(OH)_2$환경에서 실시한 Fe과 용융 Zn의 경우에는 $Ca(OH)_2$가 없는 것에 비해 상대적으로 귀한 전위값을 나타내었다.

(나) 전기화학적 싸이클릭 볼타메트리 측정 결과

① 각종 시험편의 종류별 각종 환경 중 부식경향을 조사하기 위한 싸이클릭 볼타메트리 분극시험의 측정하였다.

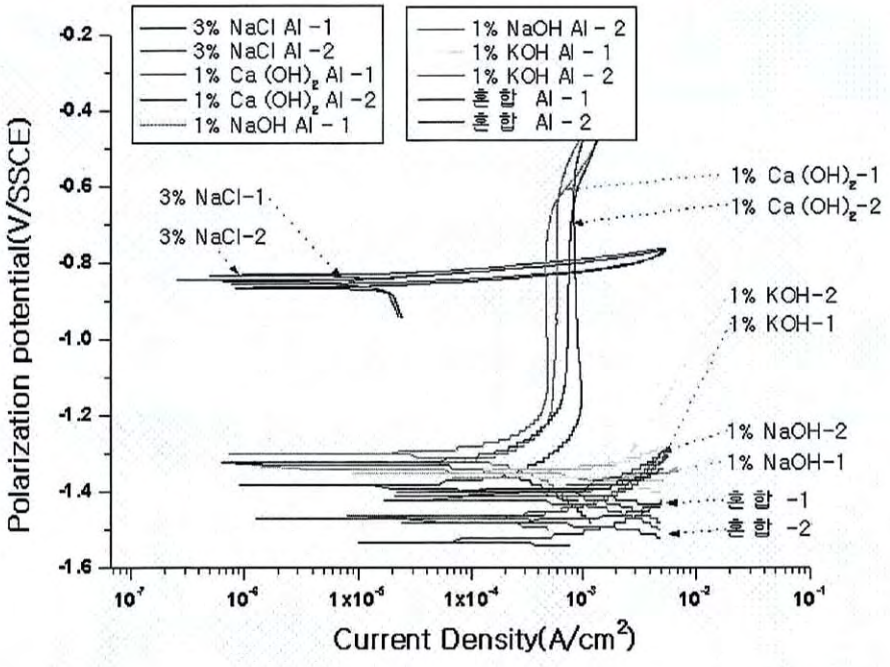


그림 3.23 각각의 용액별 Al의 싸이클릭 볼타메트리 측정 결과

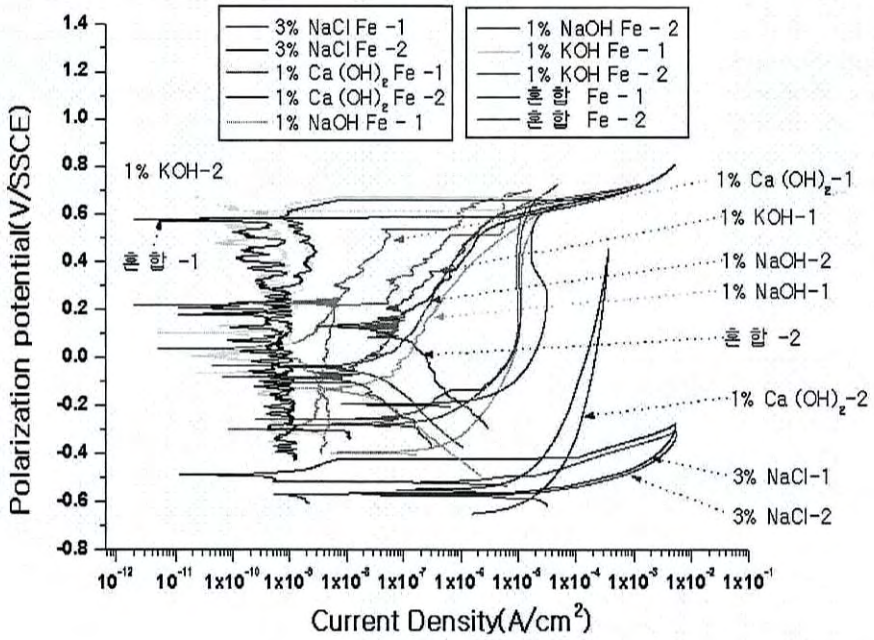


그림 3.24 각각의 용액별 Fe의 싸이클릭 볼타메트리 측정 결과

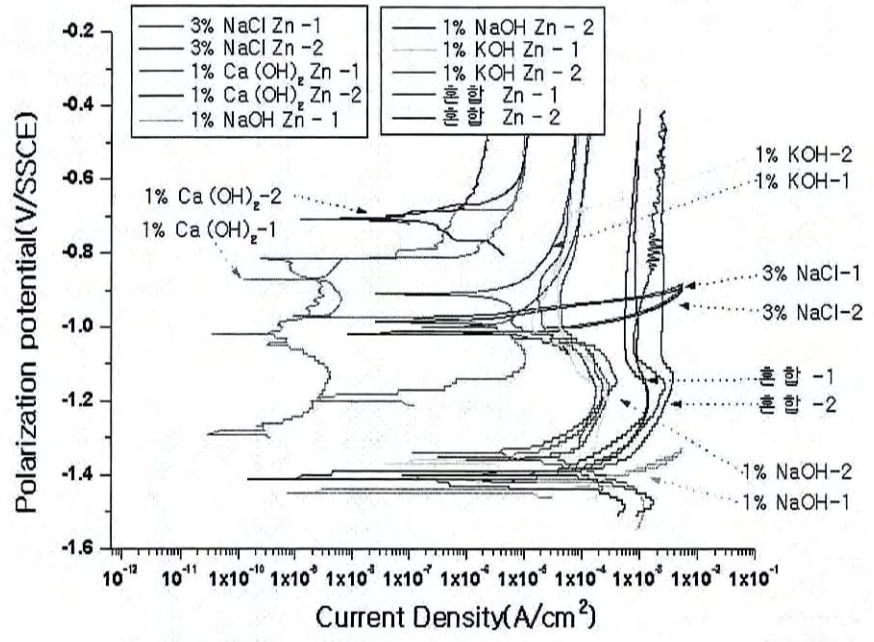


그림 3.25 각각의 용액별 Zn의 싸이클릭 볼타메트리 측정 결과

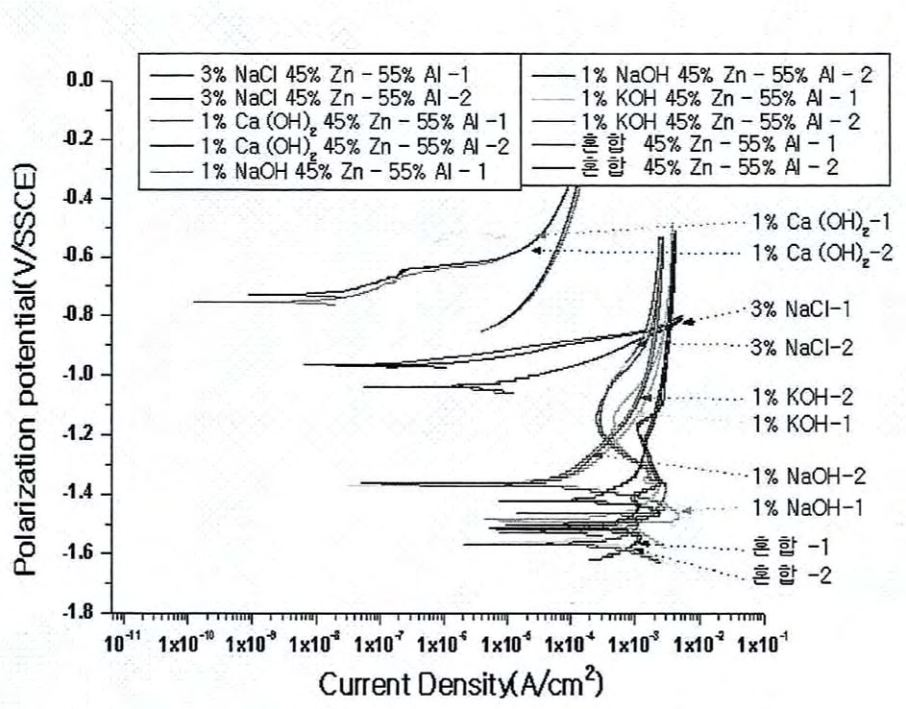


그림 3.26 각각의 용액별 45% Zn - 55% Al의 싸이클릭 볼타메트리 측정 결과

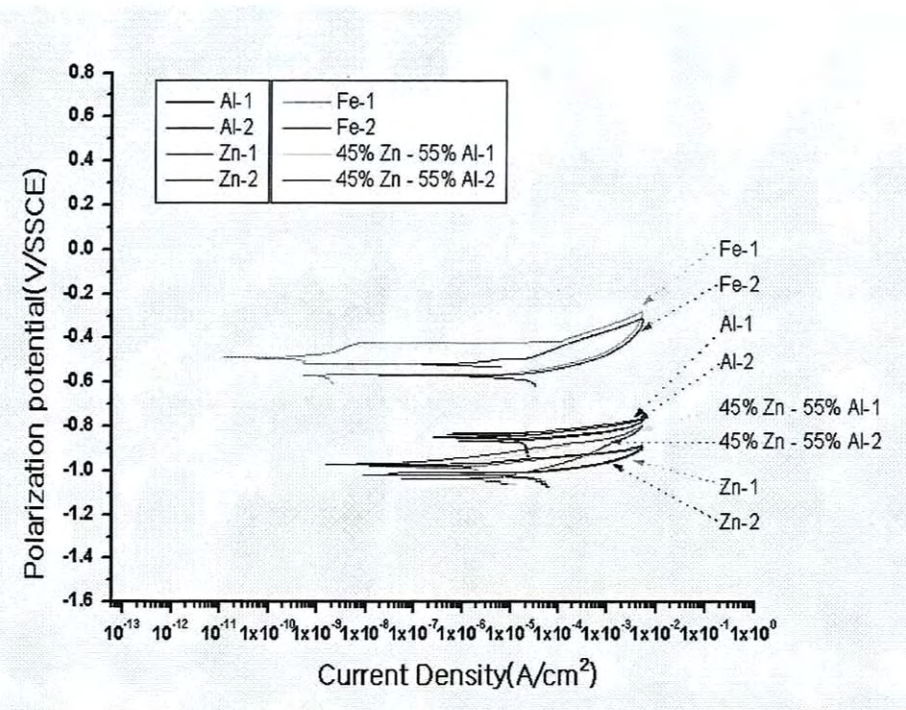


그림 3.27 3% NaCl용액에서 각 시험편의 싸이클릭 볼타메트리 측정 결과

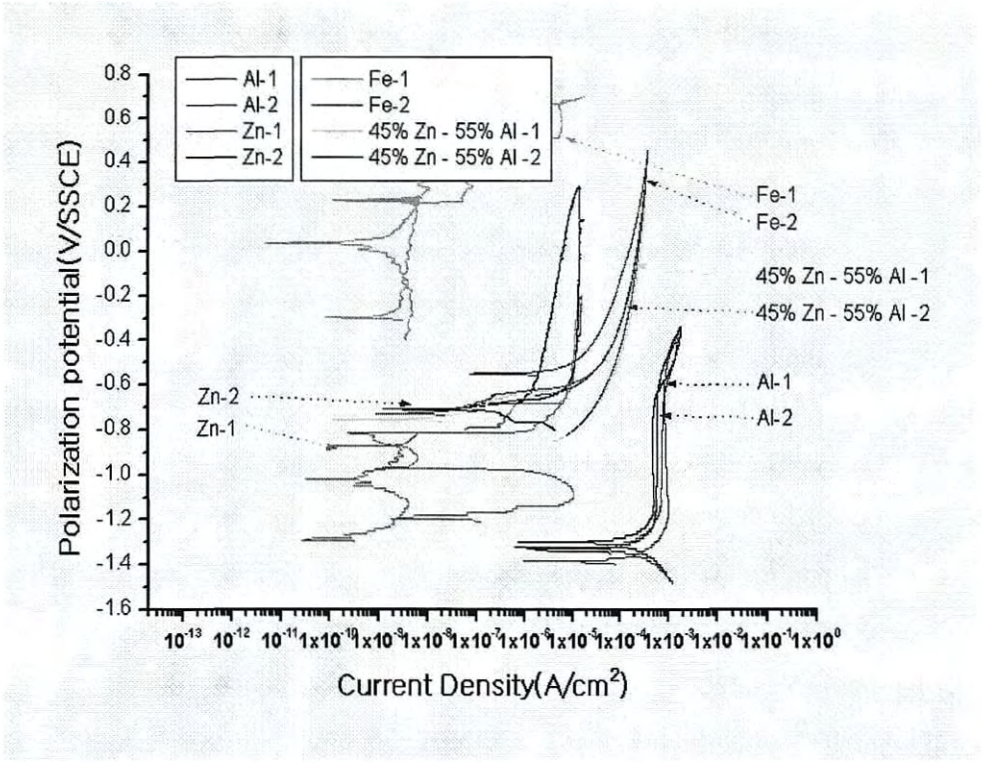


그림 3.28 1% $Ca(OH)_2$용액에서 각 시험편의 싸이클릭 볼타메트리 측정 결과

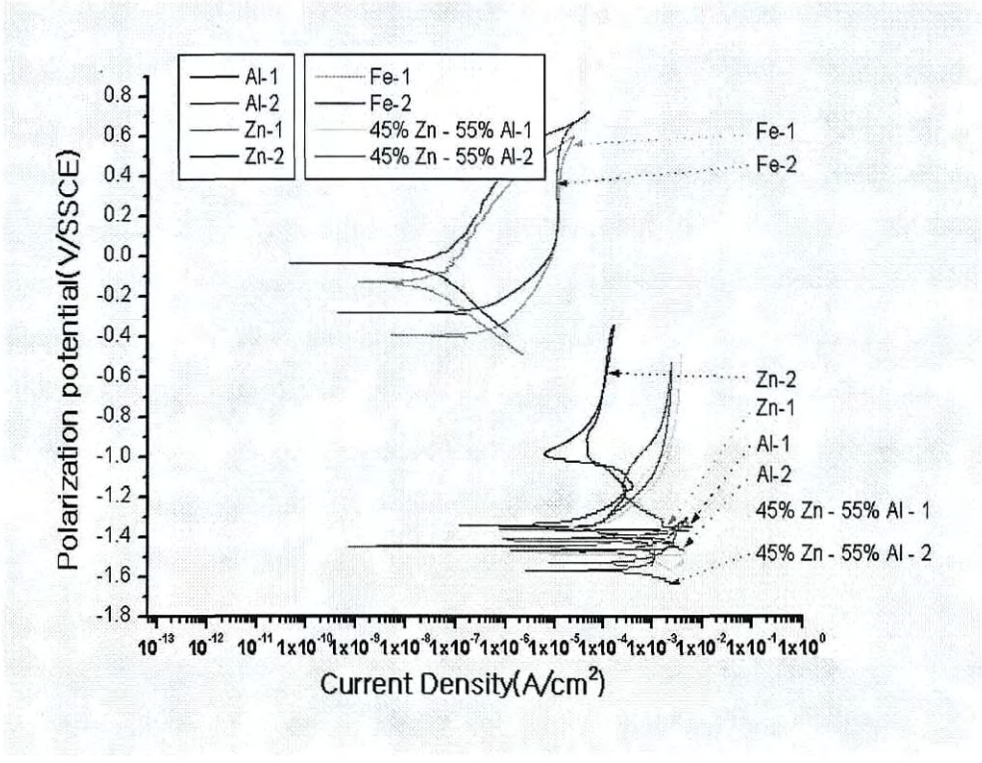


그림 3.29 1% NaOH용액에서 각 시험편의 싸이클릭 볼타메트리 측정 결과

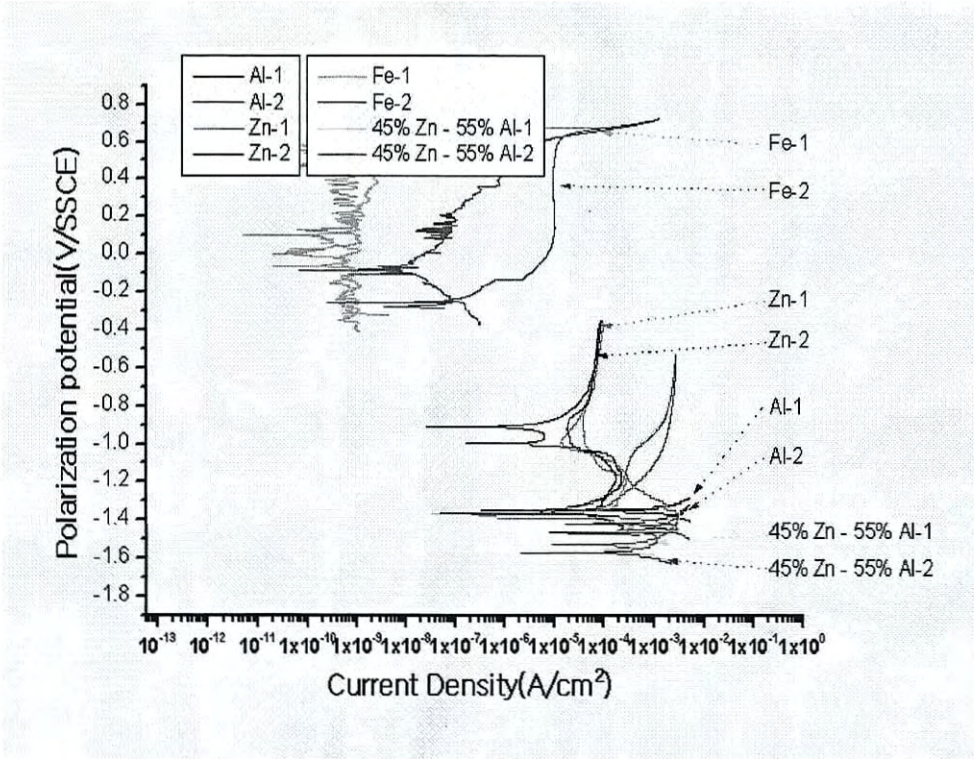


그림 3.30 1% KOH용액에서 각 시험편의 싸이클릭 볼타메트리 측정 결과

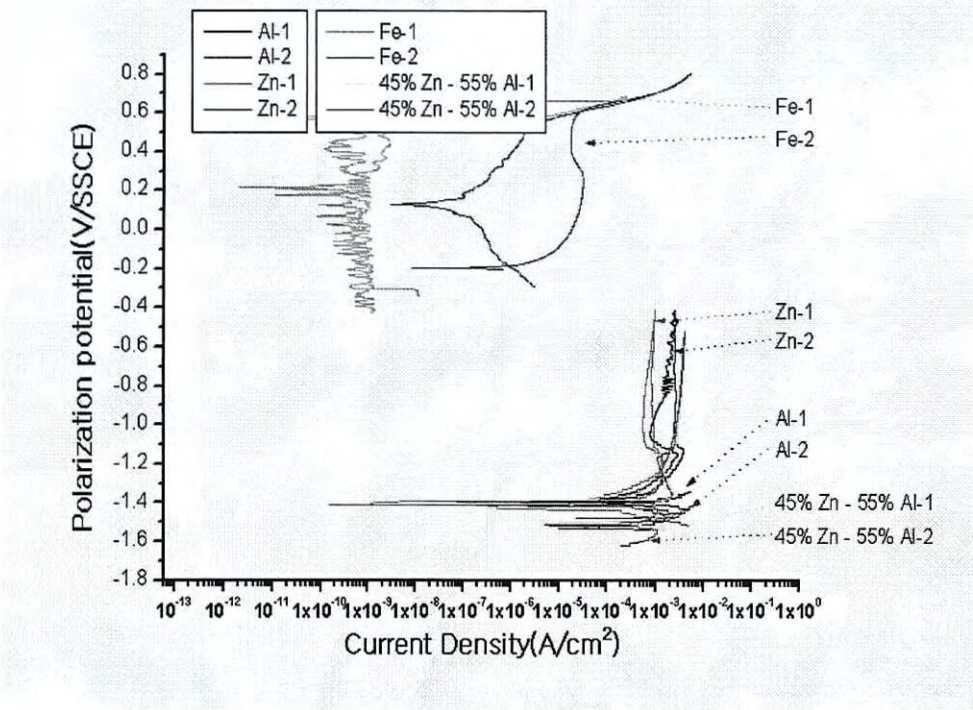


그림 3.31 혼합용액에서 각 시험편의 싸이클릭 볼타메트리 측정 결과

② 그림 3.32~ 그림 3.33은 용융 Zn과 Fe에 Ca용액으로 침지한 시험편을 혼합 용액과 혼합용액+ 3% NaCl을 첨가하였을때의 싸이클릭 볼타메트리 시험 결과를 나타낸 것이다.

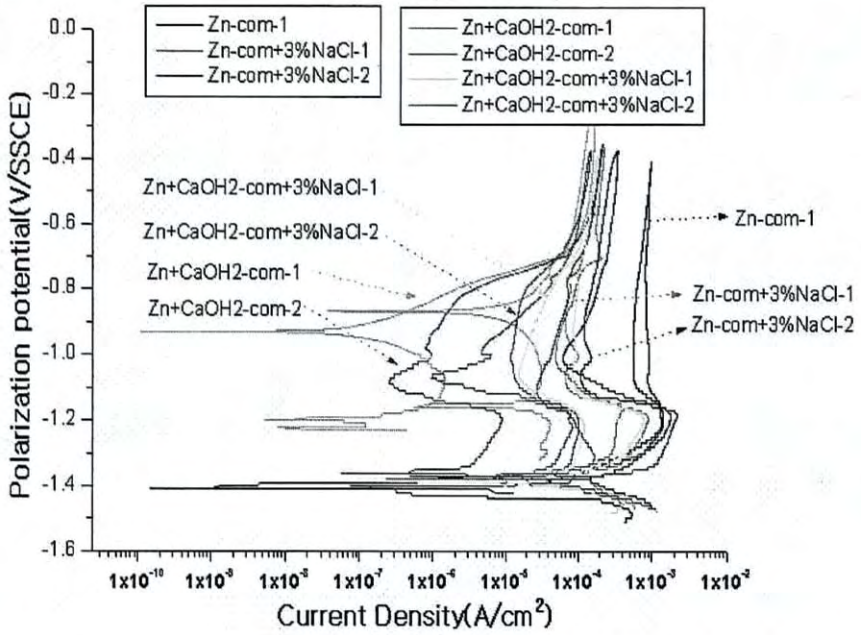


그림 3.32 용융 Zn에 대한 Ca용액으로 침지하였을 때와 3% NaCl을 첨가하였을때의 싸이클릭 볼타메트리 측정 결과

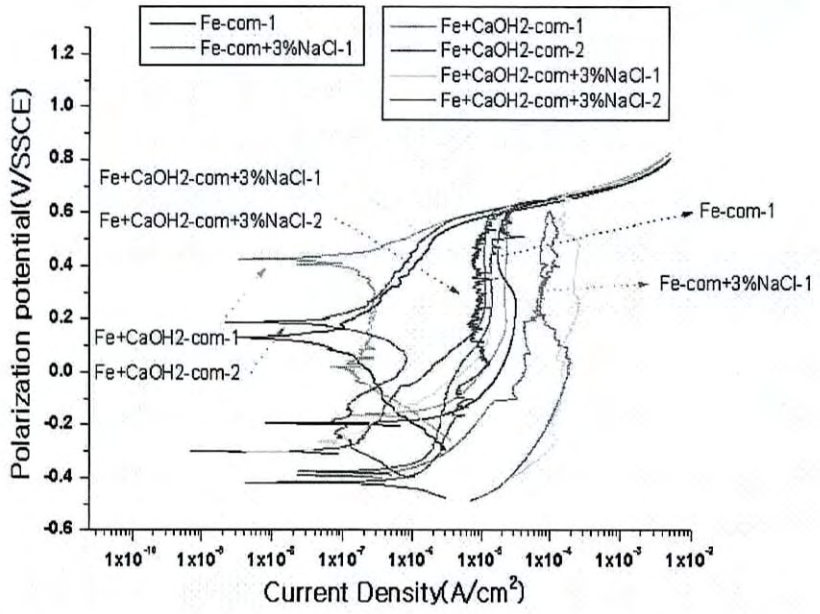


그림 3.33 Fe에 대한 Ca용액으로 침지하였을 때와 3% NaCl을 첨가하였을때의 싸이클릭 볼타메트리 측정 결과

③ 싸이클릭 볼타메트리 측정 결과 내식특성 경향은 알카리 분위기 용액에서의 Fe이 내식특성이 가장 좋은 것으로 나타났다.

④ 그리고 Al과 Zn의 경우 중성환경인 3% NaCl 용액에서는 산화피막으로 인하여 알카리 환경에서보다 내식성이 양호한 것으로 나타났다.

⑤ 한편, Al과 Zn의 경우 같은 알카리 환경이라도 용액 속에 포함된 성분에 따라서도 부식 경향이 다르게 나타났다.

⑥ 그중에서도 $Ca(OH)_2$용액 중 용융 Zn시험편의 경우 다른 알카리성 용액보다 상대적으로 부식경향이 작은 것을 확인할 수 있었다.

⑦ 또한 용융 Zn과 Fe 시험편에 Ca용액으로 침지한 후 싸이클릭 볼타메트리 측정 결과는 Ca용액으로 침지하지 않은 것에 비해 전류밀도값이 상대적으로 적게 나타났으며, 또한 3% NaCl을 첨가한 경우에는 첨가하지 않은 경우에 비해 전류밀도값이 크게 나타났다.

⑧ 즉, 이것은 용융 아연도금이 콘크리트 환경과 같은 Ca이 존재하는 알카리 환경하에서는 내식성에 있어서 사용가능함을 확인하는 결과로 사료된다.

<그림 3.34>는 싸이클릭 볼타메트리 측정 전 · 후의 시험편 표면을 관찰하였다.

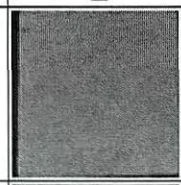
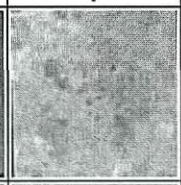
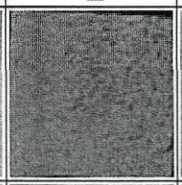
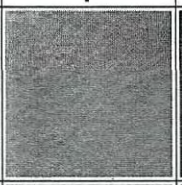
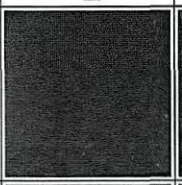
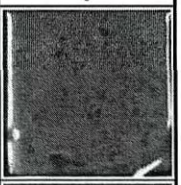
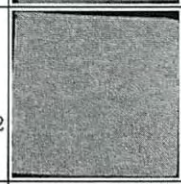
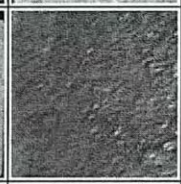
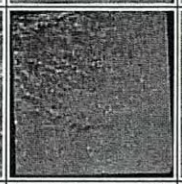
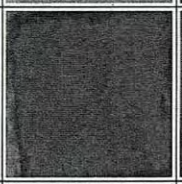
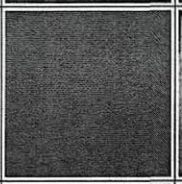
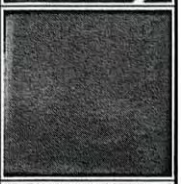
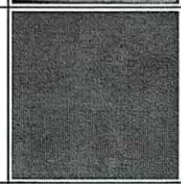
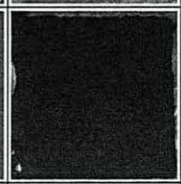
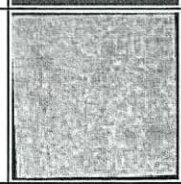
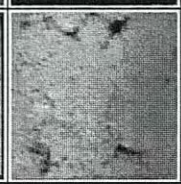
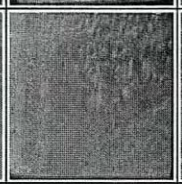
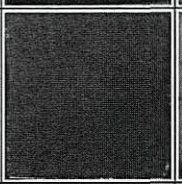
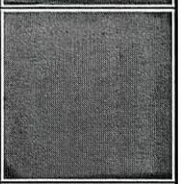
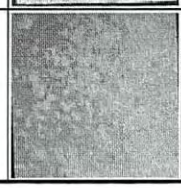
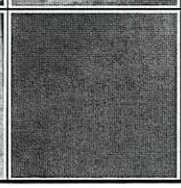
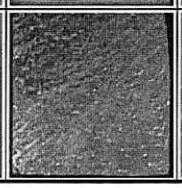
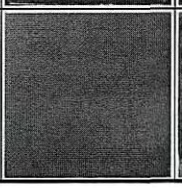
구분	Al		Zn		Fe	
용액	전	후	전	후	전	후
3% NaCl						
1% $Ca(OH)_2$						
1% NaOH						
1% KOH						
혼합 용액						

그림 3.34 각종 환경의 수용액 중 싸이클릭 볼타메트리 측정 전 · 후 시험편 표면 관찰

① 각각의 용액에서 싸이클릭 볼타메트리 측정 전·후 시험편 표면을 관찰한 결과 1%NaOH용액에서의 Al이 부식이 가장 많이 된 것을 확인할 수 있었다.

② Fe의 경우 알카리 환경의 용액에서의 시험편이 3% NaCl 용액의 시험편보다 상대적으로 부식이 적게 된 것을 확인할 수 있었다.

③ 반대로 Al과 Zn의 경우에는 중성환경에서보다 알카리 환경에서 부식이 많이 된것을 확인할 수 있었다.

④ 그 중에서도 $Ca(OH)_2$용액에서의 경우 다른 알카리성 용액에 비해 상대적으로 적게 부식된 것을 확인할 수 있었다.

⑤ <그림 3.35>와 <그림 3.36>은 용융 Zn과 Fe에 Ca용액으로 침지하였을때 혼합용액과 혼합용액 + 3% NaCl용액에서 싸이클릭 볼타메트리 측정 후의 시험편 표면을 광학현미경, 전자현미경을 이용하여 관찰한 결과를 나타낸다. 이것은 <그림 3.3>에서 전술한 바와 같이 콘크리트 경화와 더불어 콘크리트 환경 중 철근의 내식성에 유리한 Ca인자가 감소하는 경우의 환경을 고려하여 그 용융 Zn 도금과 Fe 표면에 Ca용액에 의해 재차 침지 코팅한 후의 관찰사진을 나타낸 것이다. 여기서 알 수 있는 바와 같이 용융 도금 시험편과 Fe 표면에 Calcite형태의 부착막이 나타나고 있음을 확인할 수 있었다.

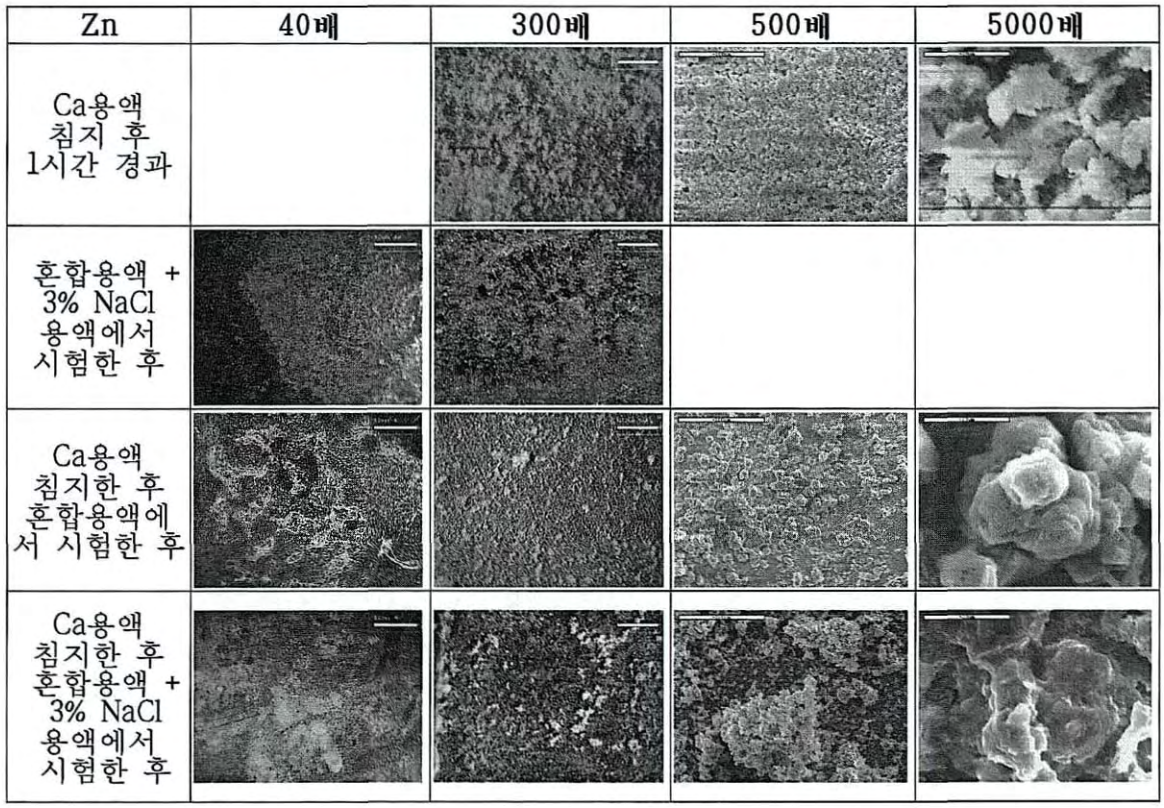


그림 3.35 용융 Zn의 싸이클릭 볼타 메트리 측정 후의 광학현미경, 전자현미경

관찰 결과

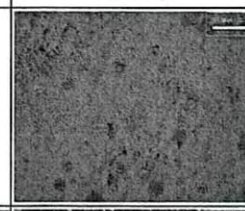
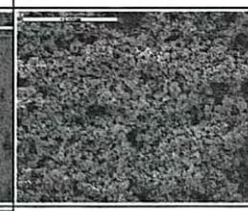
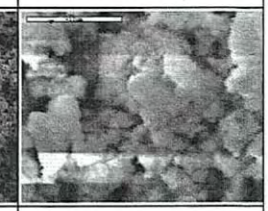
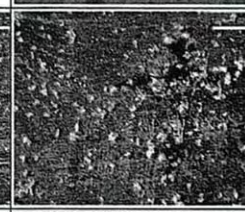
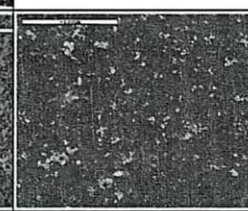
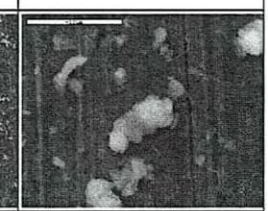
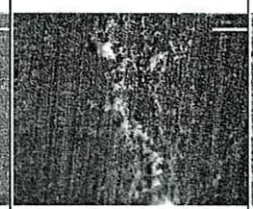
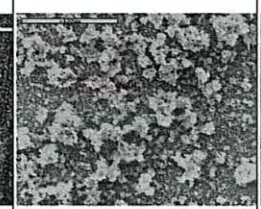
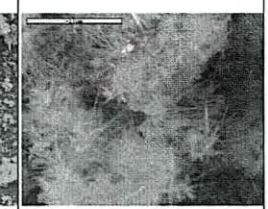
Fe	40배	300배	500배	5000배
Ca용액 침지 후 1시간 경과				
혼합용액 + 3% NaCl 용액에서 시험한 후				
Ca용액 침지한 후 혼합용액에서 시험한 후				
Ca용액 침지한 후 혼합용액 + 3% NaCl 용액에서 시험한 후				

그림 3.36 Fe의 싸이클릭 볼타 메트리 측정 후의 광학현미경, 전자현미경 관찰 결과

<그림 3.37>은 용융 Zn 도금 시험편에 Ca용액으로 침지한 후, Ca용액으로 침지한 후 혼합용액에서 시험한 후, Ca용액으로 침지한 후 혼합용액 +3% NaCl 용액에서 시험한 후 X선 회절을 이용하여 시험편 표면에 검출된 성분을 나타내고 있다. XRD분석 결과 시험편 표면에 나타난 $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$의 성분들로 인하여 내식성이 향상 된 것으로 사료된다. 이와 같은 결과들은 용융 Zn 도금 시험편 표면의 Ca의 영향으로 생성된 화합물로서 콘크리트 환경에서 사용중 내식성의 향상에 크게 기여할 것으로 사료된다.

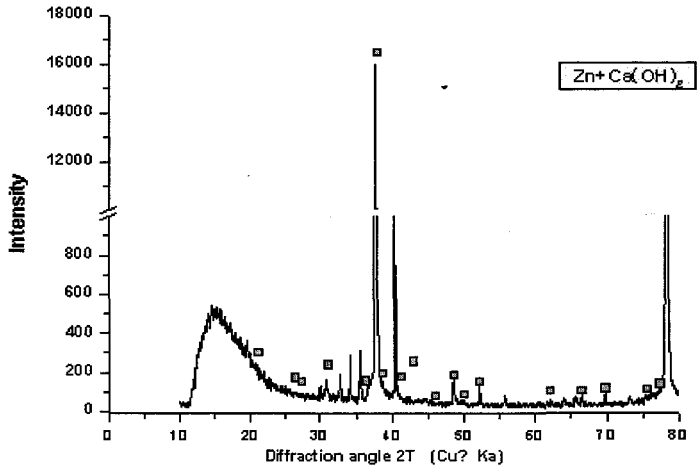
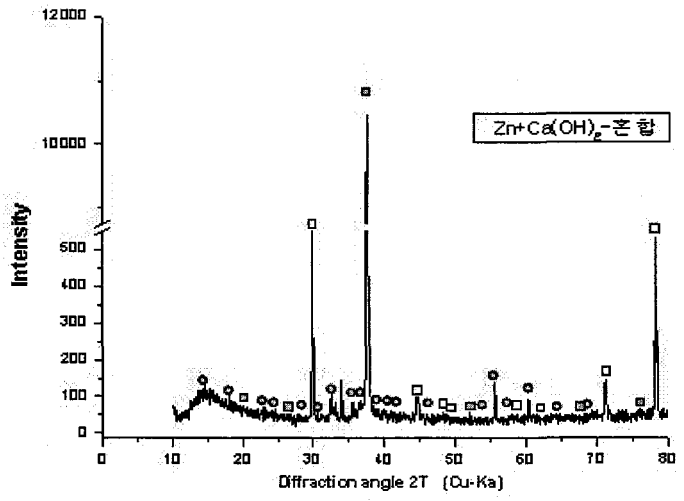
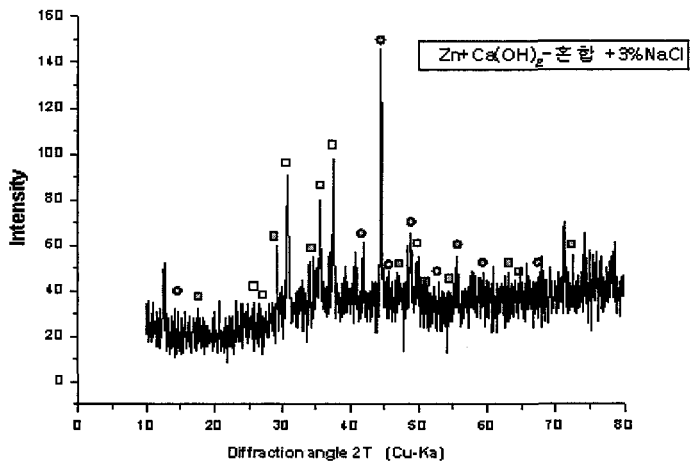
Ca용액 침지한 후	
Ca용액 침지한 후 혼합용액에서 시험한 후	
Ca용액 침지한 후 혼합용액 +3% NaCl 용액에서 시험한 후	
: $Ca(OH)_2$: $CaCO_3$: $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$	

그림 3.37 용융 Zn 도금 시험편의 XRD 관찰 결과

(다) 염수분무시험 결과

① 각각의 용융도금에 대한 부식 특성을 알아보기 위하여 부식 가속 시험 중 하나인 염수분무시험을 통하여 실시 중에 있다.

② 이것을 통하여 일정기간동안 시험편을 노출시킨 후 시간에 따른 시험 전·후 무게 감량 및 표면의 부식 상태로 부식특성을 측정하며 관찰하고 있다.

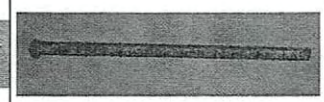
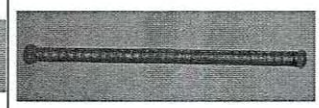
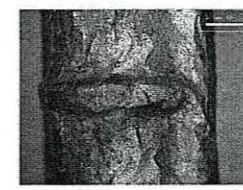
구분	시험편	10일 경과	
		외관 관찰	40배
Zn			
Al			

그림 3.38 용융 Zn 도금 시험편의 염수분무 전·후 결과

라. 결과 요약

물성평가 결과를 요약하여 <표 3.8>에 나타내었다.

표 3.8 물성평가 결과

용융도금종류	콘크리트+염해환경조건 내식성	절곡표면특성	경제,생산성
100% Zn	☆	◎	☆
96% Zn - 4% Al	●	●	◎
45% Zn - 55% Al	◎	□	▽
100% Al	○	◎	△
100% Zn + Ca 표면처리	★	◎	◎

주) ★ : very Excellent ☆ : Excellent ● : very Good

◎ : Good ○ : Fair □ : Normal

△ : Bad ▽ : very Bad

조성비에 따른 시험 결과를 <표 3.9>에 나타내었다.

표 3.9 시험결과

용융아연 조성비	특성비교
100% Zn	- Ca화합물 환경에서 내식성 가장 우수 - 철근-아연도금 계면의 합금층 두께증가 - 아연도금의 순수두께 감소, 취성증가 - 절곡시 도막균열 및 손상 우려
96% Zn + 4% Al	- Ca화합물 환경에서 내식성 우수 - 연성증진, 희생양극 기능보유 - 제조단가 상승
45% Zn + 55% Al	- 중성환경 및 대기노출 환경에서 내식성 우수 - 철근계면의 합금층 두께감소로 연성증가 - 합금용탕 제조공정 복잡, 제조단가 고가
100% Al	- Ca화합물 환경에서 내식성 저하
100% Zn + Ca 표면처리	- 염화물 환경에서 내식성 가장 우수

(1) 본 시험에 의해 양호한 밀착성을 가진 순 Zn, 순 Al, Zn-4%Al 및 Zn- 55% Al에 대한 용융도금철근을 제작하였다. 한편 Zn-55% Al의 경우는 Bath 합금 혼합 및 부착이 용이하지 않는 어려움이 발생하였다.

(2) 본 시험에서 제작한 용융 Al과 Zn도금 시험편의 경우 KOH나 NaOH같은 알카리 환경하에서는 모두 내식성이 안 좋은 경향을 나타났다. 반면, $Ca(OH)_2$용액 중에서는 용융 Zn도금 시험편의 경우가 Al 도금시험편의 경우와 달리 내식성이 현저히 우수한 경향을 나타내고 있었다. 이것은 용융아연도금이 콘크리트 환경과 같은 Ca이 존재하는 알카리 환경하에서는 내식성에 있어서 사용가능함을 확인하는 결과로 사료된다.

(3) 콘크리트 환경 중 용융 Zn 도금 철근의 내식성 보강을 위하여 고안한 용융 Zn 도금 후 Ca 용액 중 침지 코팅한 시험편의 경우는 내식성이 현저히 우수한 특성을 나타내었다.

(4) 이상의 제작 및 분석 평가 시험내용에 기초하여 안정-효율적인 제어도금공정 조건을 정립함은 물론 추가 제작한 용융도금철근을 포함하여 실용가능할 수 있도록 하는 확인 분석 평가를 지속적으로 수행함.

(5) 본 실험에 사용된 용융아연도금은 평균 75㎛이며 최소두께는 58㎛이다. 용융아연 도금은 개발된 최적 프로세스를 통해 60~85㎛ 두께가 제작 가능하며, 내식용 도금 철근의 기능적 측면에 있어서는 60~85㎛ 정도의 두께가 최적의 코팅막두께인 것으로 판단된다.

2. 용융아연도금 철근 제작

가. 시험편

앞에서 얻은 결과를 바탕으로 항복 강도 300MPa 이상인 다음과 같은 철근에 용융도금철근을 제작하였다.

표 3.10 철근 직경 및 크기

철근 직경	철근 크기
D 13	20cm, 30cm, 100cm, 230cm
D 19	20cm, 30cm, 100cm, 230cm
D 22	20cm, 30cm, 100cm, 230cm

나. 용융도금시험편 제작 방법

다음은 각종 환경조건에서 시뮬레이션 실험을 하기 위한 용융도금 철근시험편의 제작 과정을 <그림 3.39>와 같이 나타내었다.

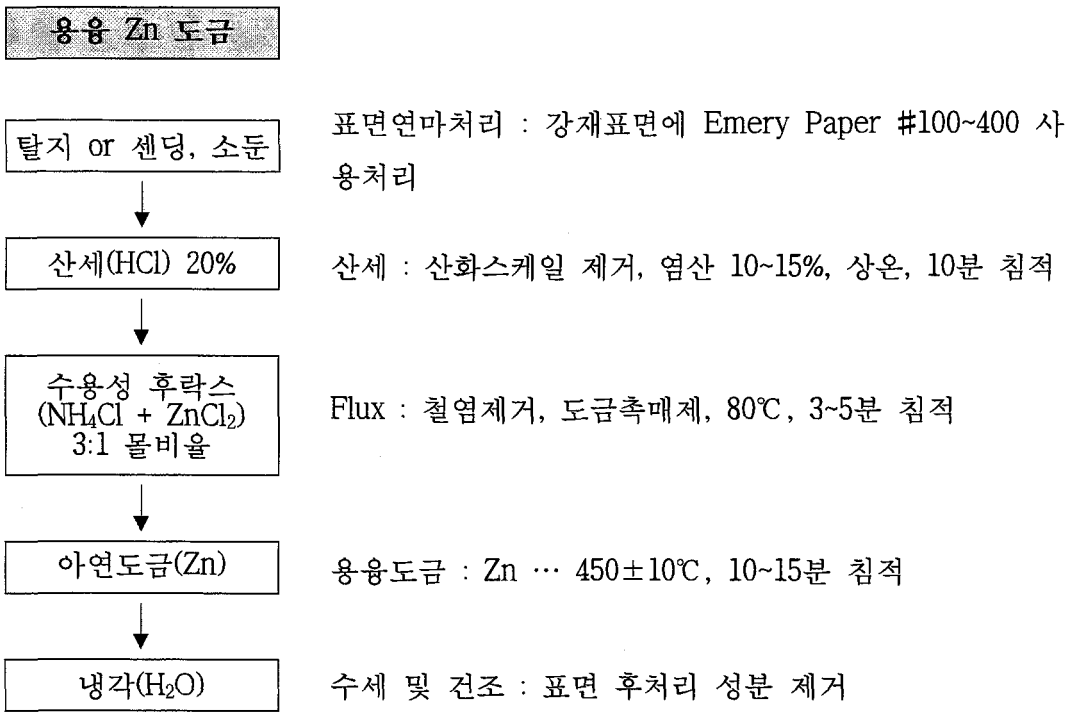


그림 3.39 용융아연도금 철근재 제작 공정

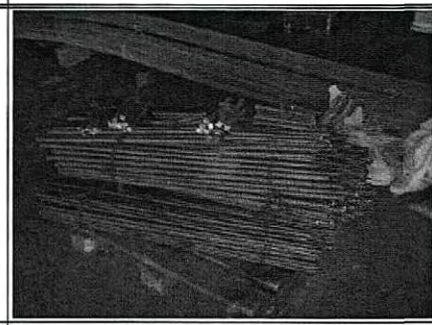
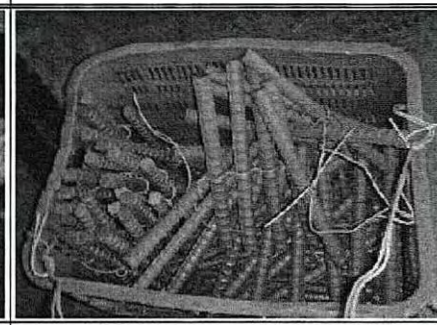
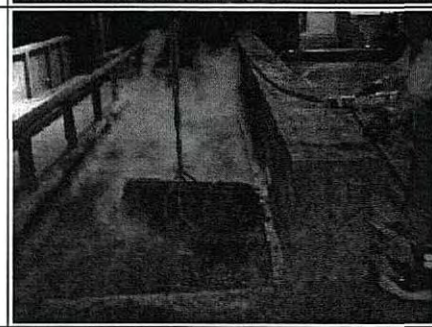
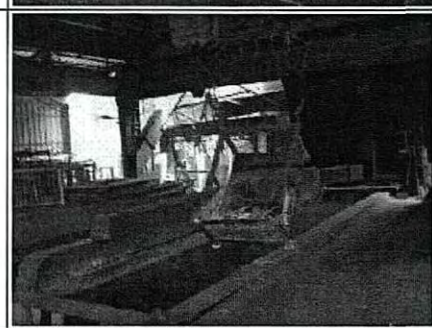
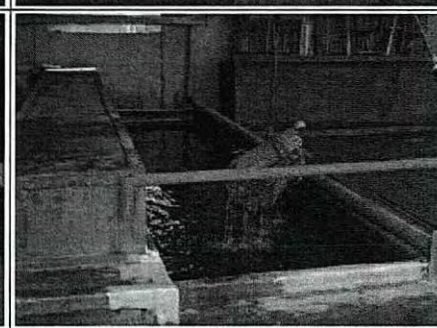
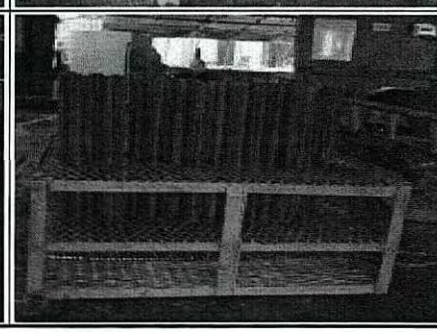
구 분		큰 철근	작은 철근
1	용융 아연 도금 전 각종 두께 길이 종류별로 절단한 철근의 전경		
2	철근 종류별 산세 처리 전경		
3	철근 종류별 산세처리 후 전경		
4	철근의 Flux 처리 전경		
5	용융아연 Bath 도금 침지전 Jig에 철근을 끼우는 전경		

그림 3.40 용융아연도금 제작 과정 (계속)

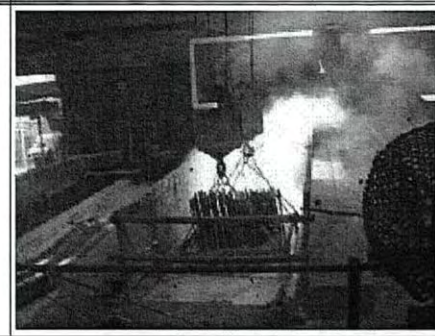
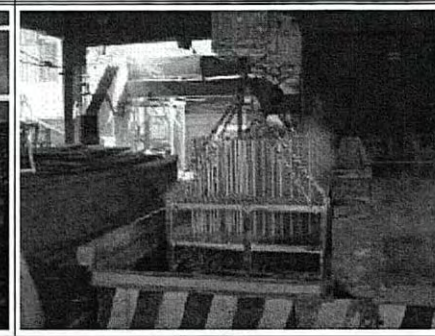
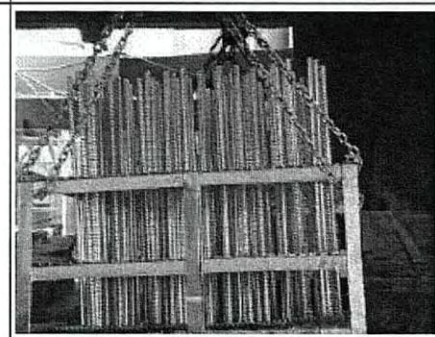
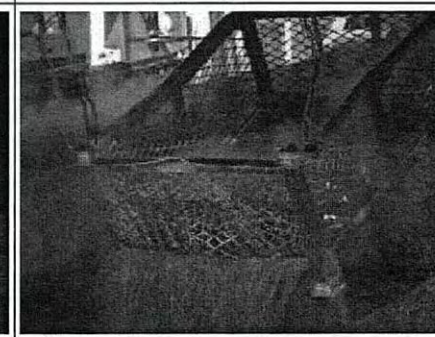
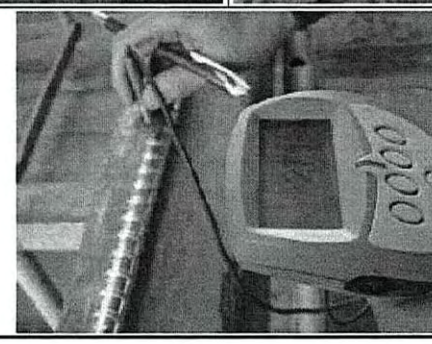
구 분		큰 철근	작은 철근
6	용융아연 Bath에 철근을 도금 침지하는 전경		
7	용융아연도금 한 철근의 전경		
8	용융아연 도금한 철근을 꺼내어 정리하는 전경		
9	용융아연 도금한 철근의 평균 도금두께를 측정하는 전경		

그림 3.40 용융아연도금 제작 과정

3. 용융아연도금철근의 내부식성능 및 구조성능 실험

가. 실험의 목적

아연에 대한 최적의 도금 프로세스로 실제 구조물에 사용될 철근에 적용하여 콘크리트내에서의 내부식성과 구조성능을 평가하기 위해 다양한 실험을 수행하였다. 콘크리트내에서의 내부식성을 확인하기 위해 Lollipop 시험체를 제작하여 장기간 부식전위를 측정하였으며, 콘크리트와의 부착성능을 확인하기 위해 해당 시험체를 제작하여 부착성능시험을 수행하였다. 또한 실제 구조물 내부에서의 용융아연도금철근의 거동을 고찰하기 위해 철근콘크리트 보와 실물 시험체인 프리캐스트 Box구조물을 제작하여 다양한 조건하에서의 용융아연도금 철근의 구조성능을 확인하고자 하였다.

표 3.11 용융아연도금 철근의 내부식성 및 구조성능 실험을 위한 시험체 분류

시험체명	평가항목	실험방법	비고
Lollipop Specimen	부식성능	콘크리트 내에서의 부식성	ASTM C 876 자연전위측정
Cube Specimen	부착성능	콘크리트에 대한 부착력	KS D 3629, 부속서 1 인발실험
RC-Beam Specimen	구조성능	단순보의 중앙재하/ 3점지지	하중 및 변위 제어
Precast Box Specimen	실물 구조성능	Box의 중앙재하	하중 및 변위 제어

나. 철근의 인장강도 시험

용융아연도금 철근에 대한 내부식성능, 부착성능, 구조성능에 대한 실험을 수행하기전 용융아연도금 철근의 인장강도 실험을 통해 용융아연도금과정에서 철근의 인장강도가 변화되는지에 대한 실험을 수행하였다. 철근의 인장강도시험은 항복강도 400MPa 기준 시험체를 사용하였으며, 일반철근(D10)과 용융아연도금 철근(D10)의 인장강도를 비교 평가하였다.

<표 3.12>에 의하면 용융아연이 도금된 D10철근의 항복강도가 일반철근에 비해 2% 이내로 증가하였으며, 본 시험결과로부터 일반철근 표면에 용융아연을 도금하면 아연도금막으로 인하여 부재두께가 변화하고 Necking지연 현상으로 항복강도가 동등이상의 수준으로 유지됨을 알 수 있었다.

표 3.12 일반철근(D10) 및 용융아연도금 철근(D10)의 인장강도 측정 결과

구분	최대하중 (N)	항복하중 (N)	항복강도 (MPa)	비고
일반철근	41,910	31,050	435.3	
용융아연도금 철근	43,050	31,970	448.2	

다. 부식성능평가

(1) 실험개요

본 실험에서는 상기 개발된 용융도금 처리된 철근을 삽입한 콘크리트시편과 일반 철근을 삽입한 콘크리트시편에 대한 촉진부식시험을 실시하여, 콘크리트내 철근의 부식을 유발하여 내부식성 성능에 대한 상대비교를 위해 촉진부식시험시 전기부식이 아닌 촉진염해분무시험을 실시한다. 촉진염해분무시험의 실험환경은 건습주기 12hr, 10%의 NaCl 용액, 온도는 40℃로 설정한다.

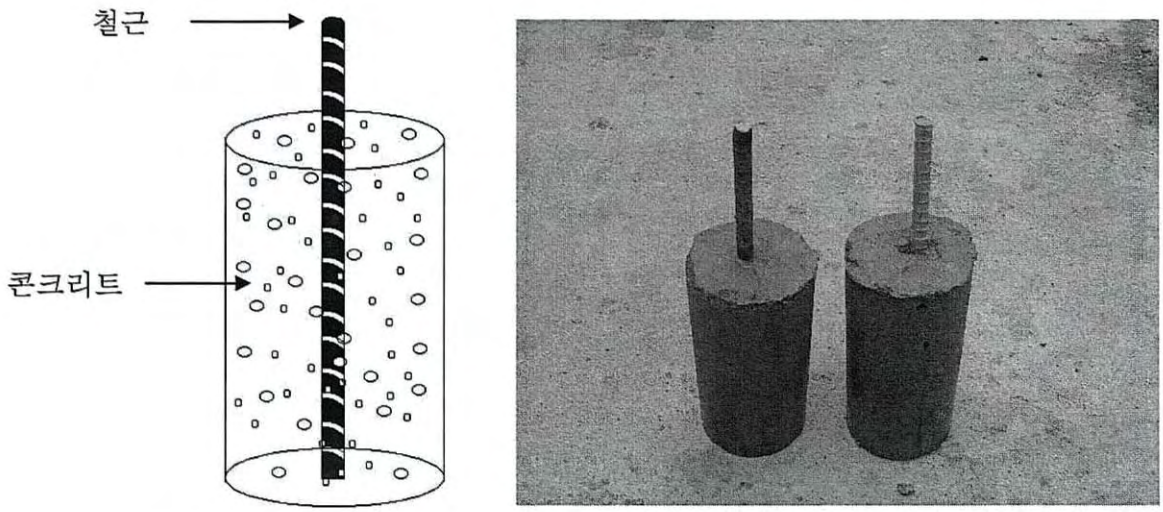


그림 3.41 부식성능 평가를 위한 공시체 제작(Lollipop specimen)

(2) 부식평가

반쪽전위차(Half Cell Potential) 측정의 원리는 철근콘크리트내의 철근과 콘크리트가 구성하는 전기회로를 이용하여 철근에 대한 부식활성도(Corrosion Activity)를 평가하는 것이다. 이 방법은 콘크리트의 재령, 크기, 피복두께 및 철근의 크기 등에 상관없이 구조물에 적용할 수 있는 방법이다. 다음 <그림 3.42>은 콘크리트내 철근에 의해 형성된 매크로셀의 전류흐름을 나타낸 것이다.

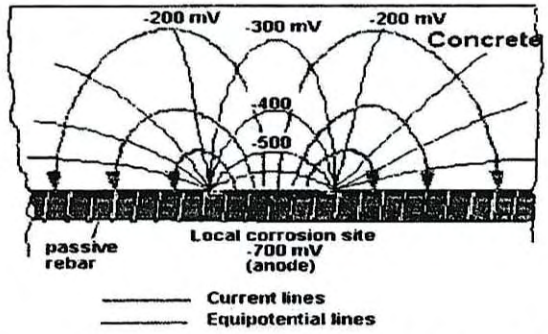


그림 3.42 철근콘크리트내 철근부식에 의해 형성된 전류흐름의 개요도

일반적으로 Half Cell Potential의 측정방법은 ASTM C 876-99의 표준화된 방법을 사용하게 되는데, 여기서 사용되는 반전지는 구리-황산구리 반전지이며, 황산구리 포화용액내에 구리막대를 결합한 형태로 사용하게된다. <그림 3.43>은 ASTM에서 제시하는 구리-황산구리 반전위 전기회로의 개요도이다.

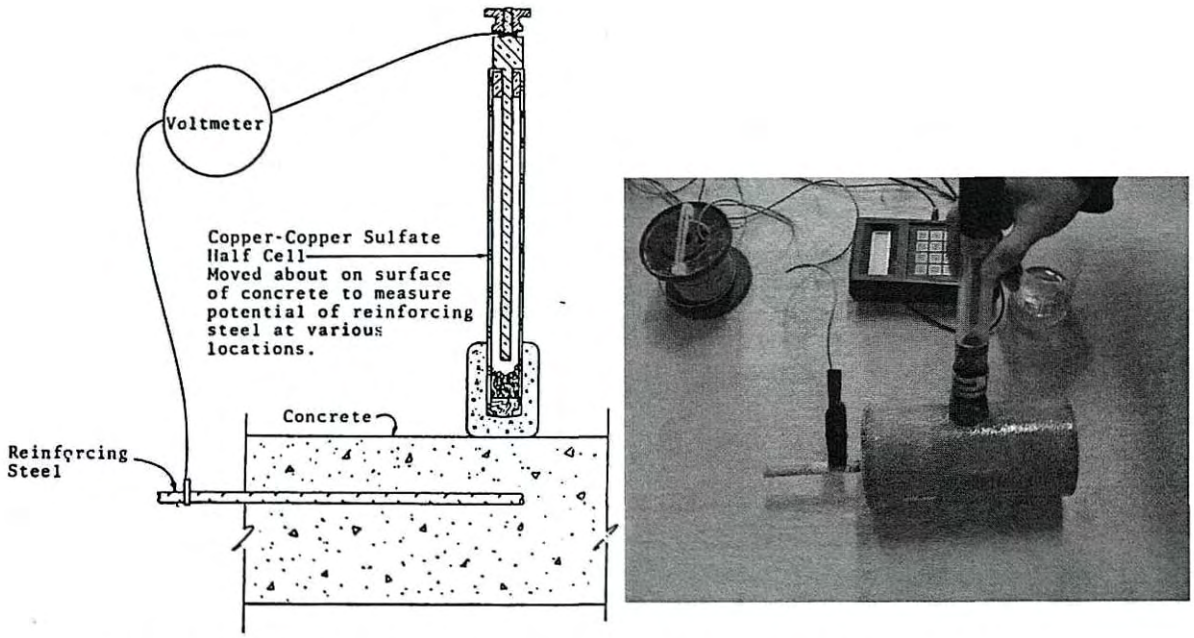


그림 3.43 Copper-Copper Sulfate Half Cell Circuitry(ASTM C 876-99)

<그림 3.43>의 Voltmeter를 통해 구한 Half Cell Potential값은 음의 값을 가지며, V나 mV 단위로 나타낸다. 실제 철근 콘크리트 구조물의 부식상태를 조사하기 위해 Half Cell Potential Voltmeter를 통해 측정된 데이터는 등전위도를 이용하여 부식부위를 나타내거나, 누적빈도표를 이용하여 부식부위의 크기를 표시하게 된다.

부식정도의 평가는 철근콘크리트 구조물에서 측정한 Half Cell Potential 값의 범위를 이용하여 간접적으로 이루어진다. Half Cell Potential 측정값에 영향을 미치는 인자는 콘크리트내 염분함유량, 중성화 깊이, 부식의 진행속도, 표면의 습윤상태 및 온도 등이 있다. 측정값은 측정시 앞서 언급한 여러 가지 영향인자에 의해 결정되는 콘크리트의 상태에 따라 다르게 평가될 수 있으므로 이에 대한 보정이나 측정값에 영향을 미칠 수 있는 다른 영향인자에 대한 조사가 병행되어야 한다. 하지만, 철근콘크리트 구조물의 부식평가시 Half Cell Potential 측정 이외에 다른 조사가 이루어지지 않은 경우에도 ASTM에서 제안하는 부식평가기준을 사용하여 부식을 평가할 수 있으며, 이 경우 직접적인 육안관찰 등의 확인보정작업이 필요하다. <표 3.13>은 ASTM에서 제시하는 Half Cell Potential 값에 따른 철근부식의 평가기준이다.

표 3.13 기준전극에 따른 철근부식 평가기준(ASTM, 1991)

기준전극 (mV, CSE)	-200mV 이상	-200mV ~ -350mV	-350mV 이하
부식상태(확률)	낮음 (부식확률 10% 이하)	중간	높음 (부식확률 90% 이상)

(3) 시험체의 종류 및 갯수

표 3.14 부식성실험을 위한 시편의 종류 및 갯수

구분	콘크리트	철근			소계	총계[1)]
		항복강도	직경	코팅유무		
부식성	27MPa	400MPa	D13	×	1	3
				○	1	3

1) 각 조건당 3개 시편 제작 ,1개 시편의 길이 : 0.25m

(4) 시험결과

일반철근(Control)과 용융아연도금 철근이 매립된 부식평가용(Zinc plating) 원주형 공시체(Lollipop specimen)를 대상으로 약 270일간 자연전위를 측정한 결과 일반철근이 매입된 시험체에 비해 용융아연도금이 매입된 시험체가 부식전위 증가율이 평균 2.4배 정도 작은 것으로 평가되었다. 부식전위 증가율은 부식속도와 관련되며 일반철근에 비해 용융아연도금 철근의 부식속도가 최소 2.0배 느린 것으로 분석할 수 있다. 또한 현재 구조성능시험에 사용되었던 프리캐스트 박스 시험체는 장기적인 부식 모니터링을 위해 외부에 야적하여 실험 중에 있다. 향후 주기적인 부식도 측정을 수행하여 용융아연도금 철근의 내부식성을 상세하게 검토할 예정이다.

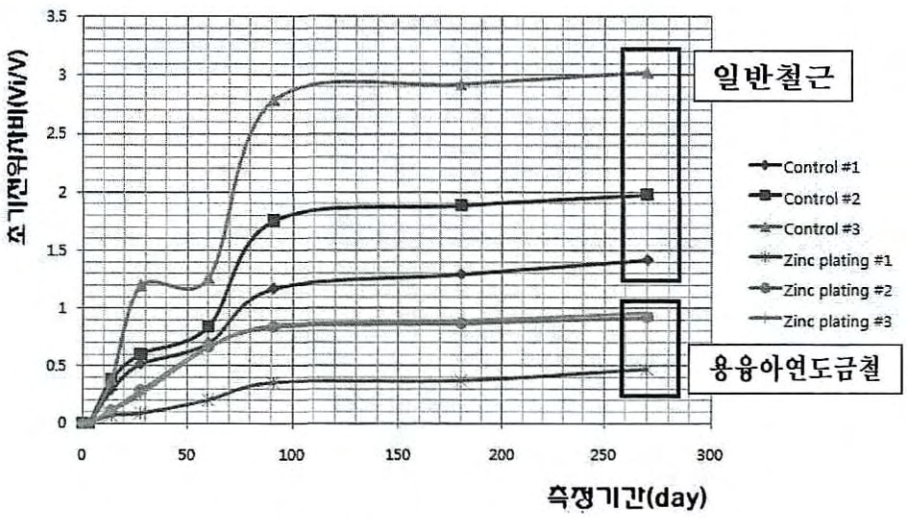
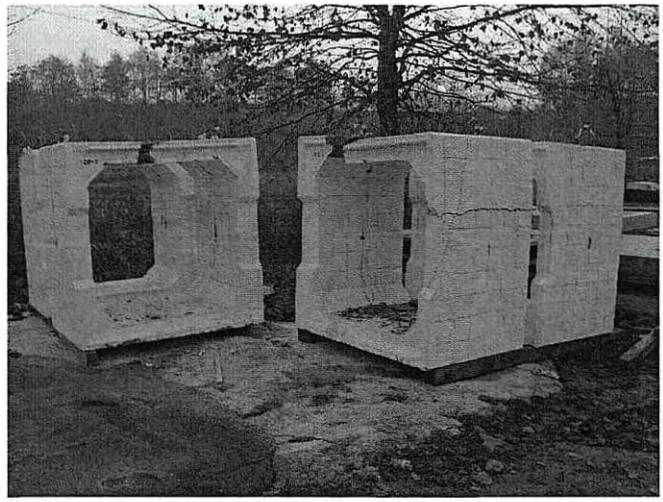


그림 3.44 부식성능평가를 위한 시험체별 자연전위차 측정결과



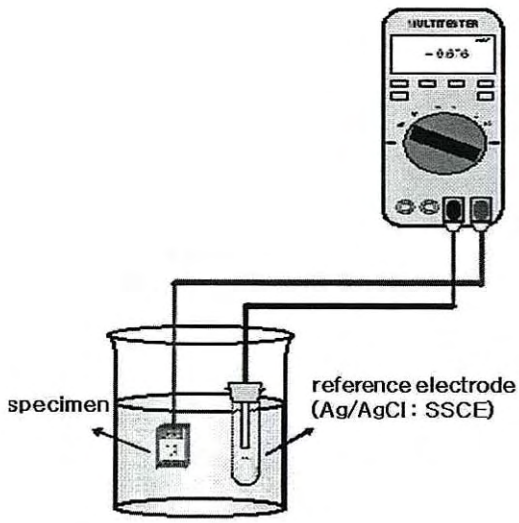
〈장기부식모니터링을 위한 프리캐스트 박스 구조물〉

콘크리트에 무손상 상태에서 매입되어 있는 방식철근재료는 일정 기간동안 충분한 방식성능을 발휘 할 수 있지만 실제 현장조건(절곡, 운반, 직사광선에 장기간 노출, 열화환경에 장기간 방치등)에서 발생할 수 있는 다양한 사전 손상에 대하여 충분히 고려할 필요가 있다. 이에 본 연구에서 현장에서 발생할 수 있는 방식철근 국부적인 손상부에 대한 방식성능을 고찰하고자 하였으며, 에폭시 피복철근과의 비교를 통해 개발된 방식철근의 방식성능을 고찰하고자 하였다. 실험 조건에 모든 손상형태(절곡, 운반등에 의해 발생가능한 손상형태)를 표현 할 수 없어 시험체에 X 스크래치를 인위적으로 가하여 손상부에 대한 방식성능을 아래와 같이 분석하였다.

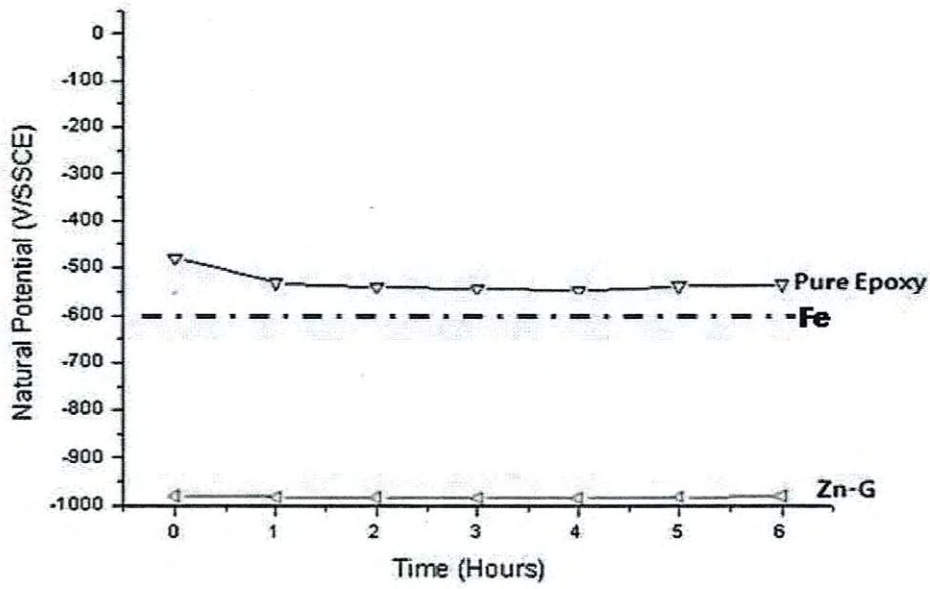
① 자연전위 실험을 통한 내부식성 평가

에폭시피복 철근의 경우, 일반적으로 결함이 없는 이상적인 경우라면 콘크리트 열화나 균열로 인해 염해 등의 부식환경에 노출된다 하더라도 부식이 거의 발생되지 않을 것이다. 하지만 에폭시 코팅 철근의 경우 운반, 가공의 과정에서 뿐만아니라 물론 콘크리트 매설 뒤에 사용 중 국부적으로 열화 및 손상으로 에폭시 피복의 결함이 발생될 수 있는 가능성이 많아서 손상부분이 염해 등의 가혹환경에 노출되는 경우에는 국부적인 공식 발생으로 극심한 손상문제로 이어질 수 있다. 본 실험에서는 철근에 에폭시 코팅 또는 용융아연 도금한 경우를 고려하여 동종 탄소강판 상에 각각의 코팅과 도금을 한 후 각각 부위에 일정한 크기를 ' X ' 스크래치(사용중 손상을 시뮬레이션함)를 하고 부식 환경 중 그 부식 특성을 평가하였다. 본 실험에서는 중방식 도장등으로 사용하는 약 250㎛두께의 에폭시 도장한 강재와 약 75㎛두께의 용융아연도금강재를 대상으로 실험하였다. 스크래치발생에 따른 에폭시 코팅 시험편과 용융아연 도금 시험편의 내식성을 살펴보기 위하여 1 × 1㎠의 면적을 노출시켜 제작한 시험편을 상온

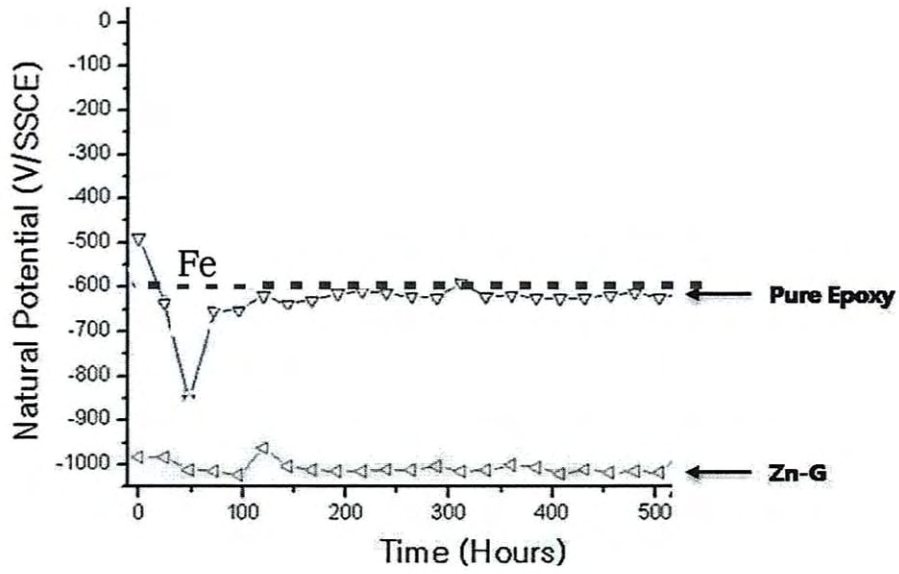
에서 3% NaCl용액 중 침지시켜 침지시간에 따른 자연전위의 변화 거동을 측정하였다. 측정한 기준 전극(reference electrode)으로는 은-염화은 전극 (silver-silver chloride electrode ; Ag/AgCl ,SSCE)을 사용하여 측정하였다. 그림 A는 두 시험편의 자연침지 초기 6시간동안의 자연전위를 나타내고 있으며 그림 B는 520시간 동안의 자연전위 변화를 나타내고 있다. 그림 A에서 알 수 있듯이 에폭시 코팅시험편의 경우 침지 1시간만에 스크래치 부위에서 발생한 부식생성물에 의하여 코팅막이 열화함으로써 모재인 철의 전위를 나타내고 있음을 알 수 있으며 시간이 경과함에 따라 부식생성물의 전위를 나타냄을 알 수 있다. 한편 용융아연도금의 경우 그림 B에서 나타난 바와 같이 오랜시간이 경과하여도 모재인 철의 전위가 아닌 아연의 전위가 측정되고 있는데, 이것은 스크래치로 인하여 모재가 부식환경에 노출되더라도 모재를 둘러싼 아연의 희생양극 작용에 의하여 모재가 장시간 보호되고 있음을 보여준다.



[자연전위 측정 모식도]



A. 3% NaCl 용액 중 침지한 'X'스크래치 결함을 준 에폭시 코팅 및 용융아연도금강재의 자연부식 전위 거동 비교 (시험기간 : 6시간)

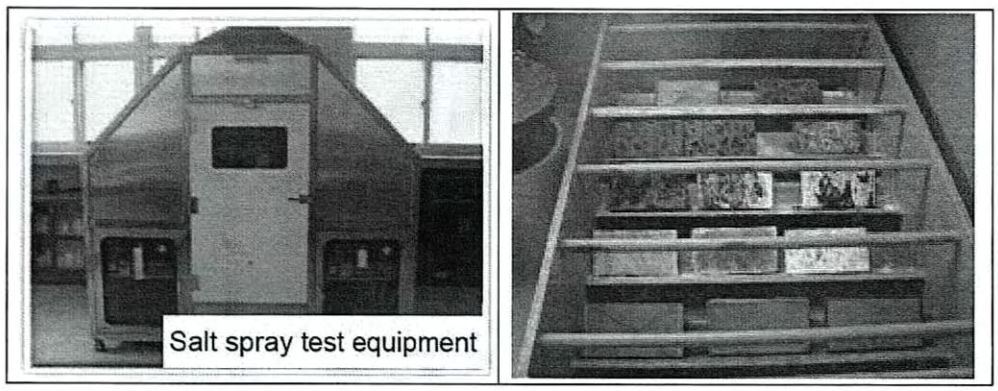


B. 3% NaCl 용액 중 침지한 'X'스크래치 결함을 준 에폭시 코팅 및 용융아연도금강재의 자연부식 전위 거동 비교 (시험기간 : 520시간)

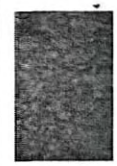
② 염수분무 노출 시험을 통한 내식 특성 평가

자연전위 실험과 동일한 에폭시 코팅 및 용융아연도금한 강재 시험편의 부식 가속 실험의 일환인 염수분무 실험(Salt Spray Test, SST)을 600시간 동안 실시하여 재료별 시험편의 부식 속도 및 진행현황을 관찰하였다. 실험에서 사용된 시험편의 크기는 10cm × 20cm 로 절단하여 제작 하였으며, 염수는 5% NaCl을 사용하였다.

아래 사진은 본 시험에 사용된 염수분무 시험 장치와 실험 전경을 나타낸 사진이며 그림 C와 그림 D는 각각 600시간동안 염수분무시험 시간경과에 따른 스크래치한 시험편과 하지 않은 시험편을 모재와 비교 관찰한 사진이다. 사진에서 알 수 있듯이 에폭시 시험편에서는 실험 후 약 3~4일 경과 후에 X자 스크래치를 따라서 적녹이 발생하였으나 용융아연도금의 경우 모재의 녹이 관찰되지 않았다.



[염수 분무 시험 장치 및 시험 전경]

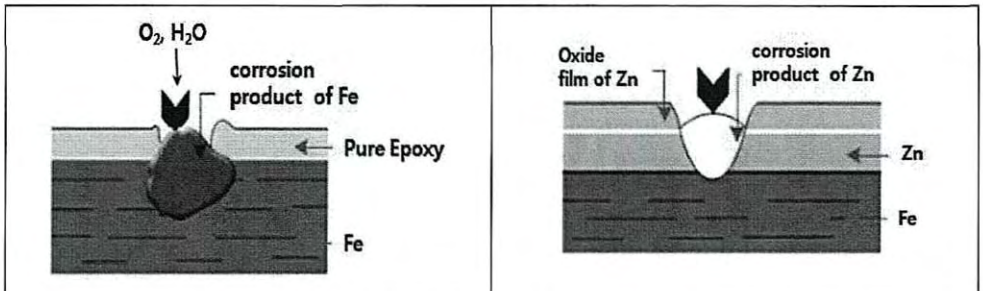
구분	1hr	3hrs	7hrs	24hrs	48hrs	96hrs	120hrs
강재 (모재)							
에폭시코팅 강재							
용융아연 도금 강재							
구분	168hrs	264hrs	336hrs	384hrs	432hrs	600hrs	비고
강재 (모재)							
에폭시코팅 강재							
용융아연 도금 강재							

C. 에폭시코팅 및 용융아연도금 강재의 5% NaCl용액-염수분무 부식시험 결과 관찰 비교

구분	1hr	3hrs	7hrs	24hrs	48hrs	96hrs	120hrs
에폭시 코팅 강재							
용융아연도금 강재							
구분	168hrs	264hrs	336hrs	384hrs	432hrs	600hrs	비고
에폭시 코팅 강재							
용융아연도금 강재							

D. 'X'스크레치 결함을 준 에폭시코팅 및 용융아연도금 강재의 5% NaCl용액-염수분무 부식시험 결과 관찰 비교

아래 그림은 각 시험편의 부식현상을 나타내는 모식도이다. 에폭시의 경우 표면에 결함이 생기면 녹 발생과 더불어 이들 부식생성물에 의한 열화 손상이 상대적으로 급격히 진행되어 표면 노출이 가속됨을 나타내고 있다. 용융 아연의 경우 표면에 결함이 발생하여 모재가 노출되더라도 모재인 철보다 이온화 경향이 큰 아연이 철을 대신하여 희생양극 작용을 함으로써 철을 보호하고 있음을 보여주고 있다.



Pure Epoxy coating	Hot-dip galvanized Zn coating

[Schematic diagram of corrosion progress in each specimen]

라. 부착성능평가

(1) 실험개요

본 실험은 개발된 방식철근과 콘크리트의 부착 응력을 측정하기 위한 실험으로 철근의 직접적인 매립길이를 주된 변수로 하여 부착 응력을 평가하고자 한다.

본 실험은 철근이 삽입된 입방체(15×15×15cm)의 콘크리트 시편을 매립깊이에 따라 각 3개를 만들어 사용하였다. 몰드는 표면이 매끄러운 목재(t=9mm)를 사용하였다. 또한 삽입되어 돌출된 철근의 위치가 유지될 수 있도록 설계하며 수밀성을 확보하여 제작하였다. <그림 3.45>은 부착력 실험에 사용되는 시험체이다.

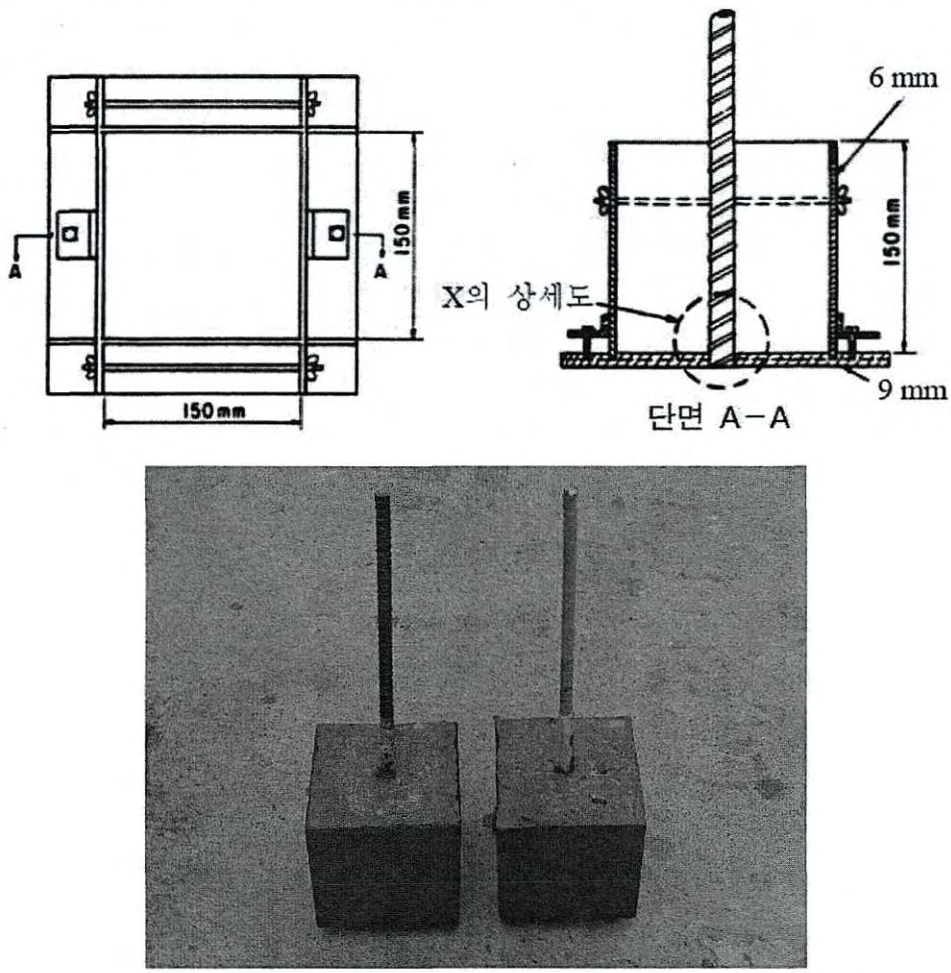


그림 3.45 부착력 시험을 위한 시험체 제작

(2) 부착력 평가(인발시험)

제작된 시편을 대상으로 KS B 5521에서 규정하는 시험기 및 구조물시험기에 의하여 철근을 그립한 후 23 kN/min 또는 1 mm/min 이하로 하중을 조절하여 인발시험을 실시하도록 명시되어 있다.

따라서, 본 시험에서는 1mm/min으로 하중을 조절하여 실시하였다. 인발시험은 ① 철근이 항복점에 도달할 때까지 ② 둘러싸고 있는 콘크리트에 할열이 생길

때까지 ③ 재하단에서의 최소 미끄러짐이 2.5mm에 도달할 때까지 측정하며 종결까지 최소 15회 이상 기록하였다.

<그림 3.46>은 부착력 평가를 위한 인발시험 개요도이다.

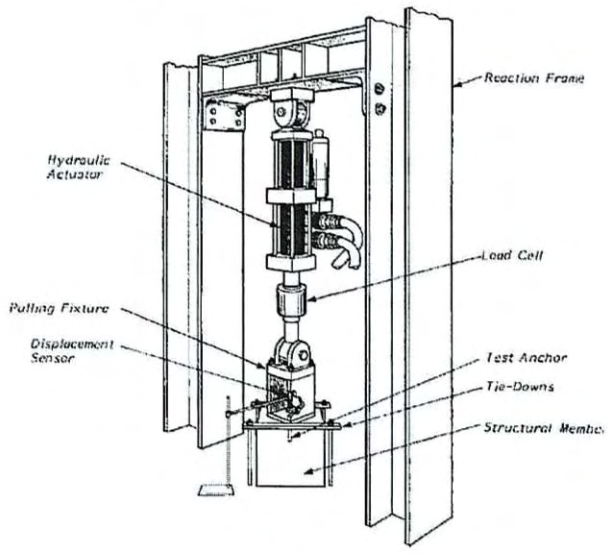


그림 3.46 인발시험 개요도(구조물 시험기)

표 3.15 부착력 시험기기의 규격 및 사양

구분	사양	비고
Servo UTM	- Static Force : 30 ton - Stroke Length : ±150mm (Full 300mm) - Cushion Stroke : ±15mm - Operating Pressure : 210 kgf/cm^2 - Double-ended Piston Rod Type	
Load Cell	- Capacity : static ±30tonf - Nonlinearity : 0.05% - Repeatability : 0.03% - Zero Balance ±0.2% of R.O - Safe Overload : 150% R.C	
Servo Valve	- Operating Pressure : 210kgf/cm2 - Rated Flow : 10L/M	

(3) 시험체의 종류 및 갯수

표 3.16 인발실험 시편의 종류 및 갯수

구분	콘크리트	철근				소계	총계[1)]
		항복강도	직경	정착길이	코팅유무		
부착 성능	27MPa	400MPa	D13	5D, 10D, 15D	×	3	9
					○	3	9

1) 각 조건당 3개 시편 제작 , ※ 1개 시편의 길이 : 1m

(4) 실험결과

입방체 콘크리트 시편에 의한 부착력 평가 결과는 다음과 같다.

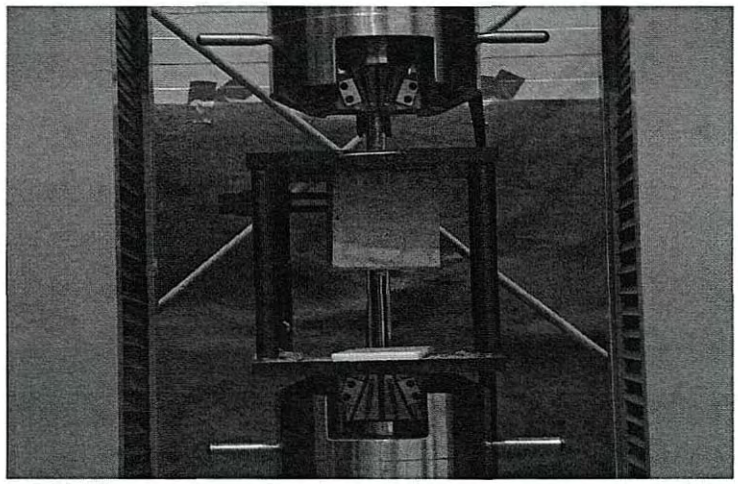


그림 3.47 부착력 평가를 위해 거치된 시험시편

표 3.17 입방체 콘크리트 시편의 부착력 평가 결과요약

구분 / 매립깊이	파괴하중(kN)		비고
	일반시편 (Control)	아연도금 (Zinc)	
5D(6.5cm)	58.35	63.48	철근 뽑힘
10D(13.0cm)	63.96	69.96	철근 뽑힘
15D(15.0cm)	75.99	75.84	철근 인장 파단

<표 3.17>와 같이 일반철근 시편과 용융아연도금 철근 시편을 대상으로 각각 철근직경, 매립깊이에 따라 부착력을 평가한 결과, 일반시편 대비 방식시편이 약 8~9% 부착력이 향상된 것으로 나타났다.

매립깊이별 부착력 평가의 경우, <그림 3.48>과 같이 매립깊이가 150mm인 일

반시편 및 방식철근 시편 모두 약 75kN의 하중을 받은 후 철근의 단면이 축소되면서 철근인장 파단 특성이 나타나 부착력이 철근의 항복강도 이상인 것으로 나타났다.

<그림 3.49>와 같이 매립깊이가 65mm 및 130mm의 경우 매립된 철근이 뽑혀져 나오는 형태는 같으나, 철근의 인장구간이 일반철근에 비해 방식철근이 다소 높은 구간에서 형성되는 것을 알 수 있었다.

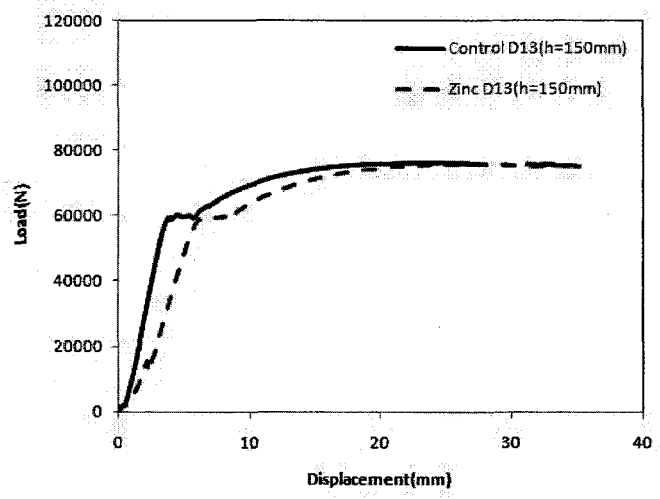


그림 3.48 코팅 유무에 따른 부착력 평가결과
(직경 : D13, 매립깊이 : 150mm)

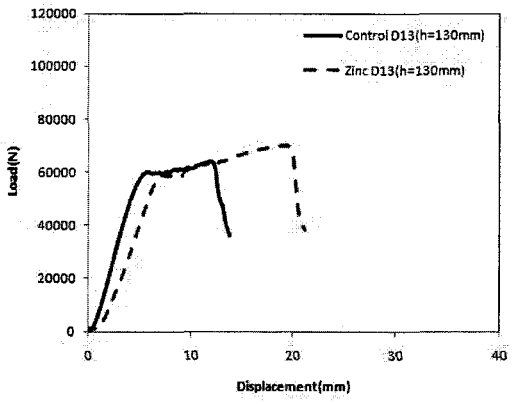


그림 3.49 코팅 유무에 따른 부착력 평가결과
(직경 : D13, 매립깊이 : 130mm)

일반철근 시편의 경우 철근직경의 매립깊이별(5D, 10D, 15D) 부착력은 각각 58.3kN, 63.9kN, 75.9kN 으로 측정되어 <그림 3.50>에서와 같이 매립깊이의 증가에 따라 부착력이 선형적으로 증가하는 양호한 경향을 보이고 있다. <그림 3.51>와 같이 매립깊이 5D 및 10D의 경우 매립된 철근이 뽑혀져 나왔으며 15D에서는 철근이 인장 파단이 일어났다.

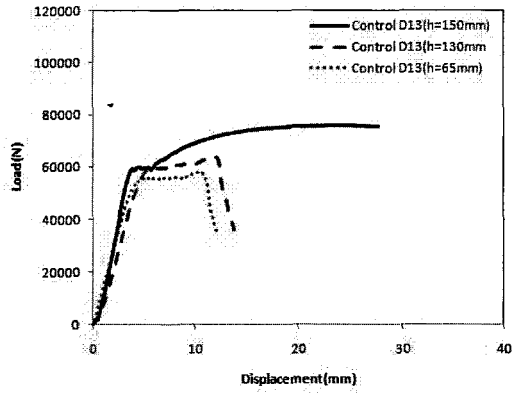


그림 3.50 일반철근 시편의 매립깊이별 부착력 평가결과

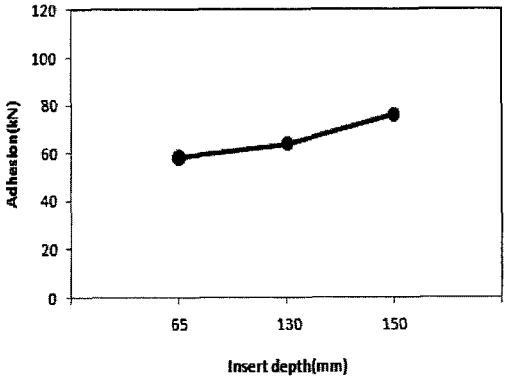


그림 3.51 일반철근 시편의 부착력-매립깊이의 관계

용융아연도금 철근 시편 또한, 철근직경의 매립깊이별(5D, 10D, 15D) 부착력은 각각 63.4kN 69.6kN, 75.8kN 으로 측정되어 <그림 3.50>에서와 같이 매립깊이의 증가에 따라 부착력이 선형적으로 증가하는 양호한 경향을 보이고 있다. <그림 3.51>와 같이 매립깊이 5D 및 10D의 경우 매립된 철근이 뽑혀져 나왔으며 15D에서는 철근이 인장 파단이 일어났다.

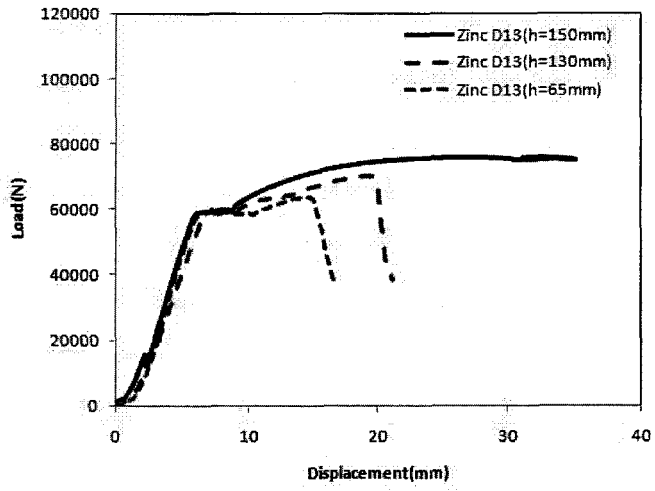


그림 3.52 아연도금 철근 시편의 매립깊이별 부착력 평가결과

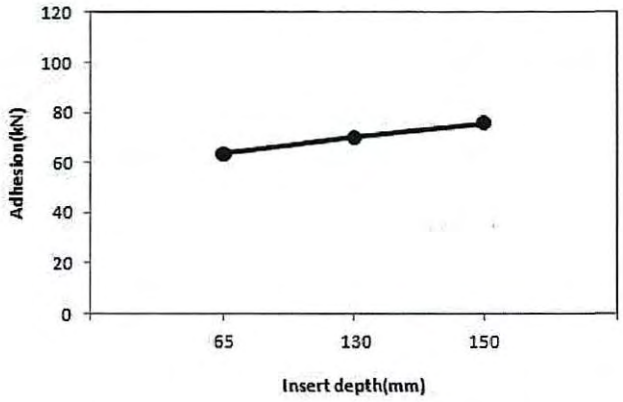
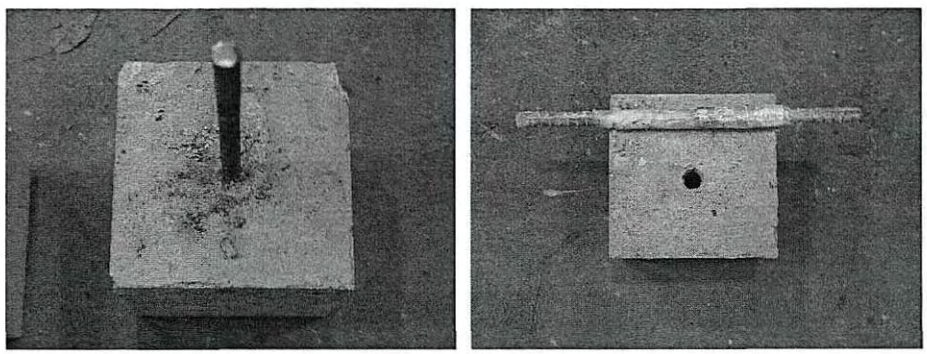


그림 3.53 아연도금 철근 시편의 부착력-매립깊이의 관계



실험 종료된 시편　　부착력 실험시 철근의 뽑힘

위 시험결과에서와 같이 용융아연도금 철근의 부착성능이 일반철근에 비해 다소 높게 평가된 원인을 다음과 같이 분석하였다.

일반적으로 아연은 전기화학의 E-pH Diagram에 의하면, 제3장 그림 3.7에서 보이는 바와 같이 알카리 분위기에서 초기 용해된 Zn^{2+}이 $HZnO^{2-}$ 의 화합물로 변하며 부식하는 것으로 나타나고 있다. 따라서 콘크리트와 같은 알카리 환경 중에는 Zn이 용해-부식되어 문제가 될 것이라고 단순히 생각할 수 있을 것이다.

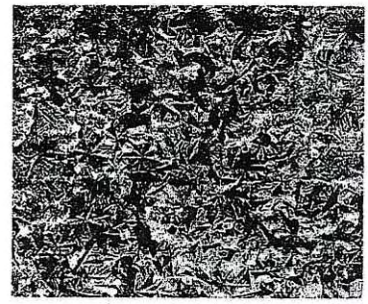
한편, 용융아연도금 철근을 콘크리트 모사용액 중에서 부식실험 할 경우 표면에 부착 및 생성되는 $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$ 화합물성분이 부착력을 높이는 역할을 했을 것으로 판단된다. 제3장 그림 3.37은 XRD분석에 의해 용융아연도금 시험편 표면에 나타난 결과이며, 이것은 용융 Zn 도금 시험편 표면의 Ca의 영향으로 생성된 화합물로서 콘크리트 환경에서 사용중 내식성은 물론 부착성의 향상에도 크게 기여하는 증거물질로 판단된다.

즉, 콘크리트 환경 중 $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$ 화합물이 형성되어 이들 간의 부착강도가 향상되는 원인을 좀 더 구체적으로 고찰하여 보면 다음과 같이 사료된다.

초기에 콘크리트를 구성하는 각종 물질이 초기 양생 되어가는 과정에서 아래와 같은 환경 중에 매설된 아연도금 철근이 콘크리트와 상호반응 하므로 인해 강한 결합력을 갖는 화합물 형성하는 것으로 판단하고 있다. <제3장 제1절 1.콘크리트와 부식환경의 관계> 참고

<일반 콘크리트 용액 중의 화학적 조성 예> (mg/l)

원소	Ca2+	Na+	K+	Fe3+	Al3+	SiO32-	SO42-	Cl-	Mg2+
농도	930	220	660	<1	<1	<1	310	<10	<1


<용융아연도금 막 표면의 외관>

또한 이외에도 용융아연도금 철근이 콘크리트와의 부착력이 향상될 수 있는 요인으로 추정되는 것은 용융아연 도금의 강자체에 대한 결합력 그리고 아연도금 표면의 몰포로자(morphology)의 형상이라고 판단된다. 우선, 콘크리트와의 부착력 이전에 용융아연도금강은 그 프로세스 특성상 용융된 아연이 모재 철근에 도금되는 과정에서 그 계면에 형성된 Fe-Zn합금층으로 인해 그 도금강 자체의 부착력이 매우 높다는 것이다. 또한 부착력을 향상시키는 요인으로 생각되는 것은 아연도금 표면의 몰포로지(morphology)의 형상이다. 즉, 일반적으로 용융도금방식에 의해 형성된 아연 도금의 외관(Appearance)을 살펴보면 위 그림에서 보이는 바와 같이 약 25-45mm 정도의 꽃(Spangle)모양 또는 고사리형태의 조직(Fern Structure)의 거친 굴곡이 선명히 있는 것을 알 수 있다. 이와 같은 아연표면의 조직으로 인해 돌기가 많아짐으로써 콘크리트와의 미세 접촉 면적이 증가하여 부착력 이 증가한다고 할 수 있다.

라. 철근콘크리트 보를 이용한 구조성능 실험

(1) 구조물 시험기의 개요

본 실험에 사용된 구조물 시험기 및 프레임 규격은 다음과 같다.

(가) 엑츄레이터

표 3.18 엑츄레이터 사양

구분	사양	비고
Servo Actuator	- Static Force : 200tonf - Stroke Length : ±150mm (Full 300mm) - Cushion Stroke : ±15mm - Operating Pressure : 210kgf/cm^2 - Double-ended Piston Rod Type	
Load Cell	- Capacity : static ±200tonf - Nonlinearity : 0.05% - Repeatability : 0.03% - Zero Balance ±0.2% of R.O - Safe Overload : 150% R.C	
Servo Valve	- Model No. G761-3001 - Operating Pressure : 210kgf/cm^2 - Rated Flow : 10L/M	
Linear Transducer	- Model No : 0221-000 - Stroke ±7.5" (190.5mm) - Nonlinearity : ±0.25%	
Hydraulic Power Supply	- Electric Motor : 11kw, 60Hz, 380V - Max. Flow Capacity : 18.6 L/M - Supply Pressure : 210kgf/cm^2 - Operating Temperature : 39℃ ~ 42℃ - Tank Capacity : 225L	

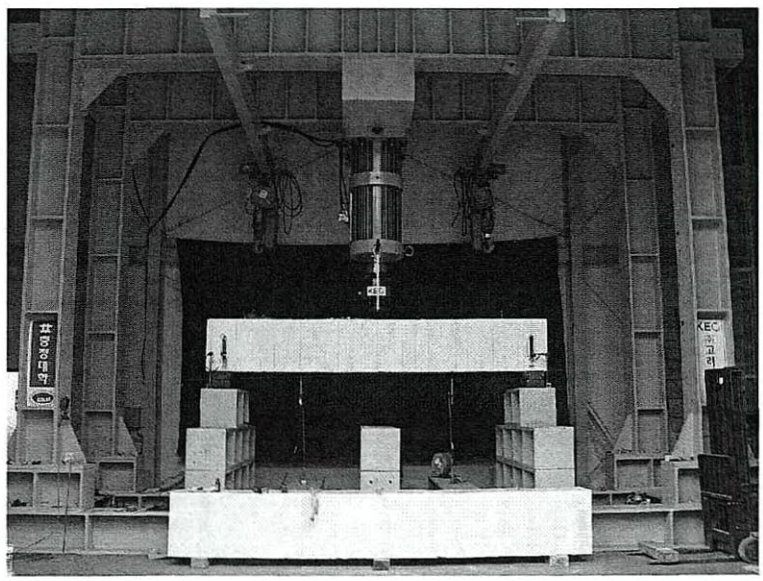


그림 3.54 구조물 시험기(200tonf)

(나) 콘크리트 보 시편

① 실험개요

본 실험에서는 개발된 방식철근과 콘크리트의 구조적 거동을 파악하기 위하여 단순보 형태의 시편을 제작하여 구조성능을 평가하고, 일반철근을 사용한 시험체와 비교하고자 한다.

② 평가항목

본 실험은 제작된 단순보의 중앙부에 하중을 재하하여 개발된 철근재료에 대한 전단성능 및 접착성능, 강성 등에 미치는 영향을 파악하고자 한다.

본 구조성능 평가는 ASTM에 준하는 방법으로 23 kN/min 이하 하중으로 최대응력의 60%까지 제어 후 변위 제어로 1mm/min 이하의 제어속도로 압축 및 전단파괴가 일어날 때까지 실시하였으며, 재하하중 값을 비롯하여 모든 계측기들에 대한 측정값이 동일시간대에 측정되어 10회/min 이상의 결과값이 측정하였다.
구조성능 평가를 위해 제작된 시험체는 <그림 3.55>과 같다.

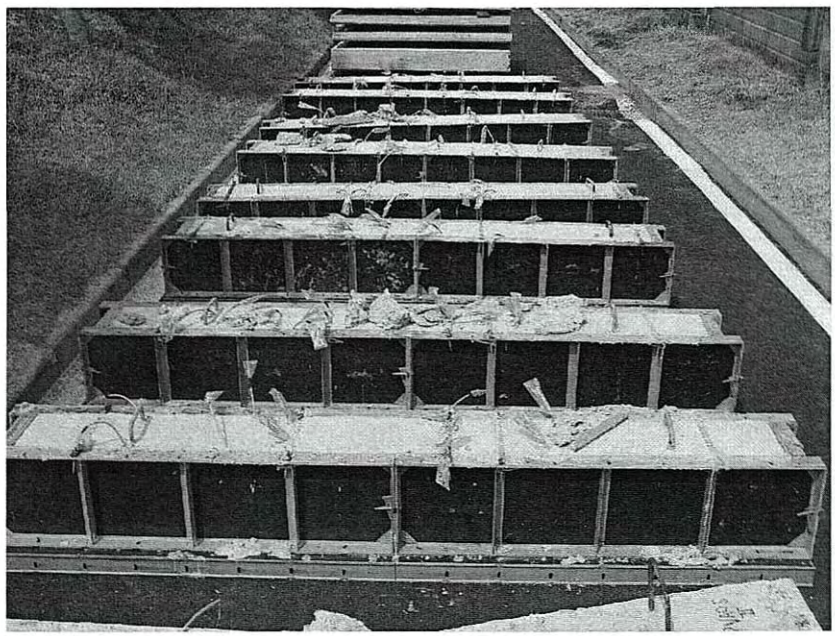
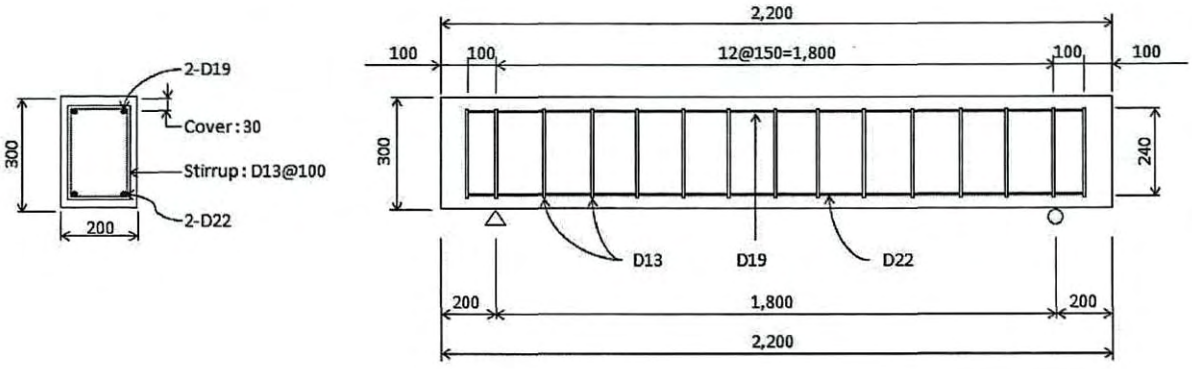
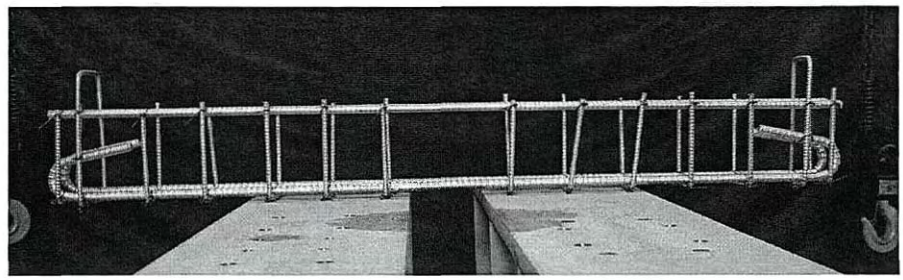


그림 3.55 단순보에 의한 구조성능 평가실험

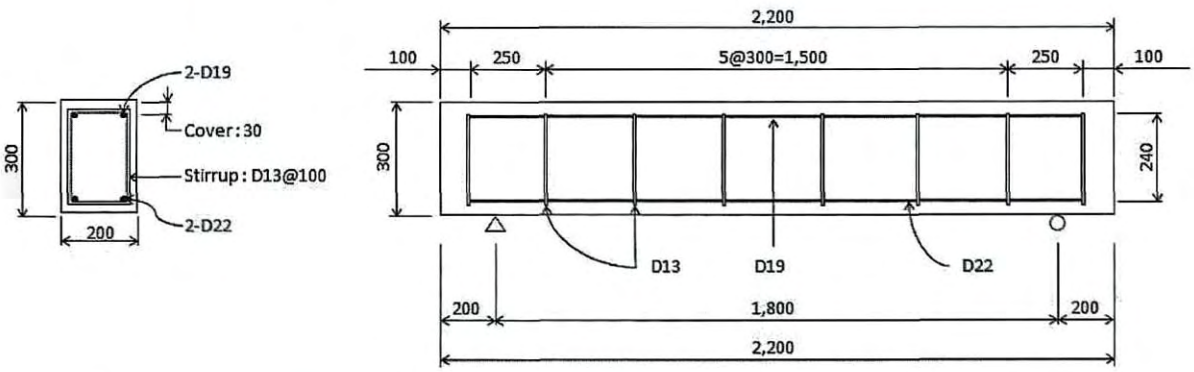
③ 철근배근상세

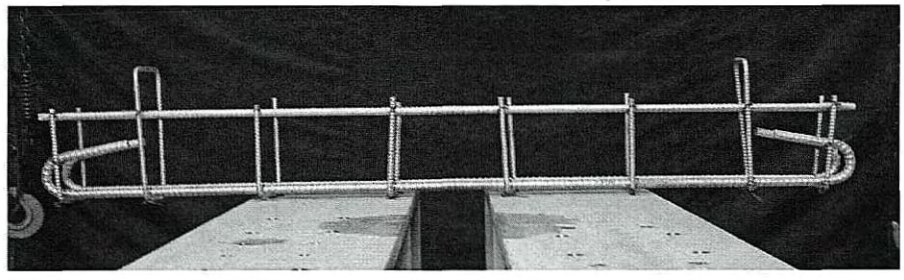
- 휨파괴 시험체





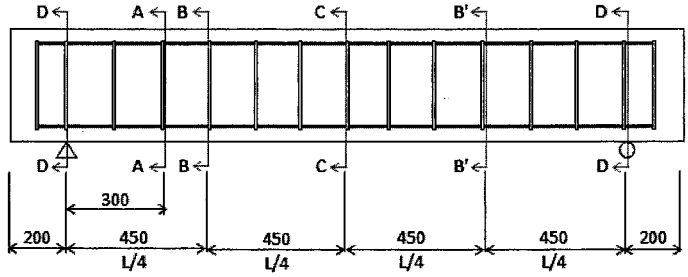
- 전단파괴 시험체



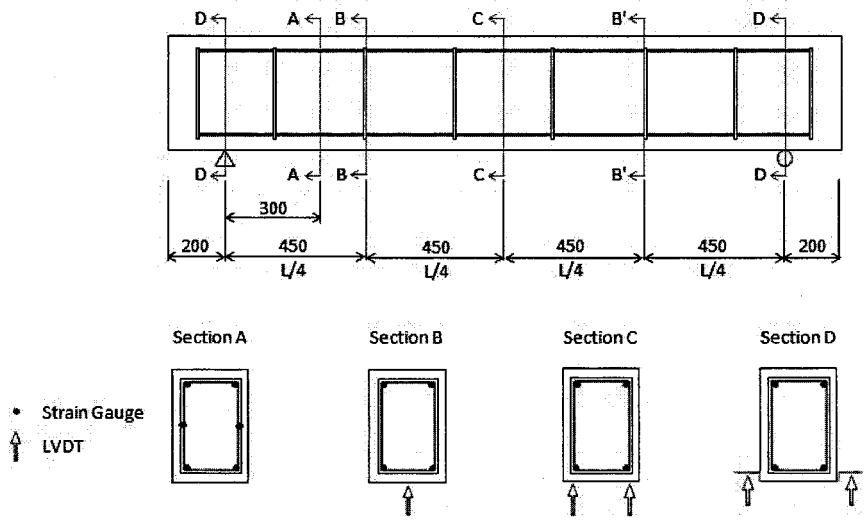


④ 게이지 부착 상세

- 휨파괴 시험체



- 전단파괴 시험체



⑤ 시험체의 종류 및 갯수

표 3.19 콘크리트 보 시편의 종류 및 갯수

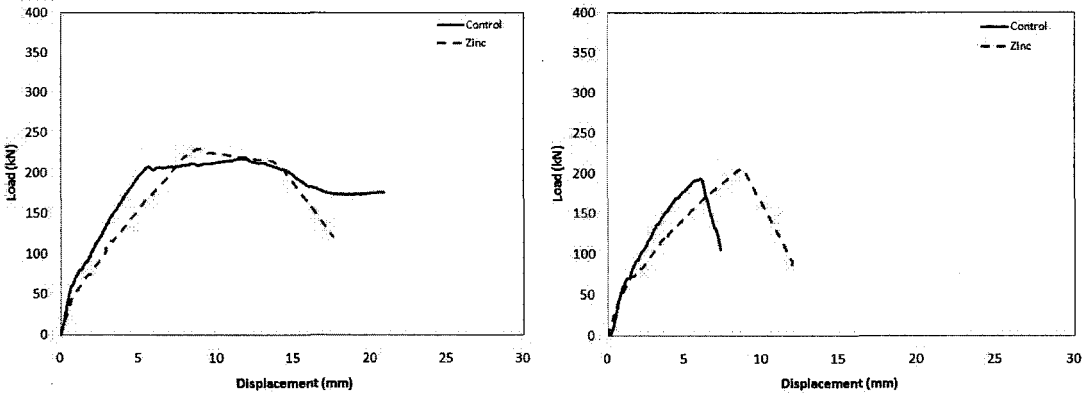
구분	콘크리트	철근			소계	총계[2]
		항복강도	코팅유무	파괴형태[1]		
구조성능	27MPa	400MPa	2	2	4	8

1) 파괴형태 : 휨파괴, 전단파괴
2) 각 조건당 2개 시편 제작

⑥ 실험결과

-하중-변위 관계

콘크리트 보 시편에 대한 구조성능 평가 결과는 <그림 3.56>과 같다.



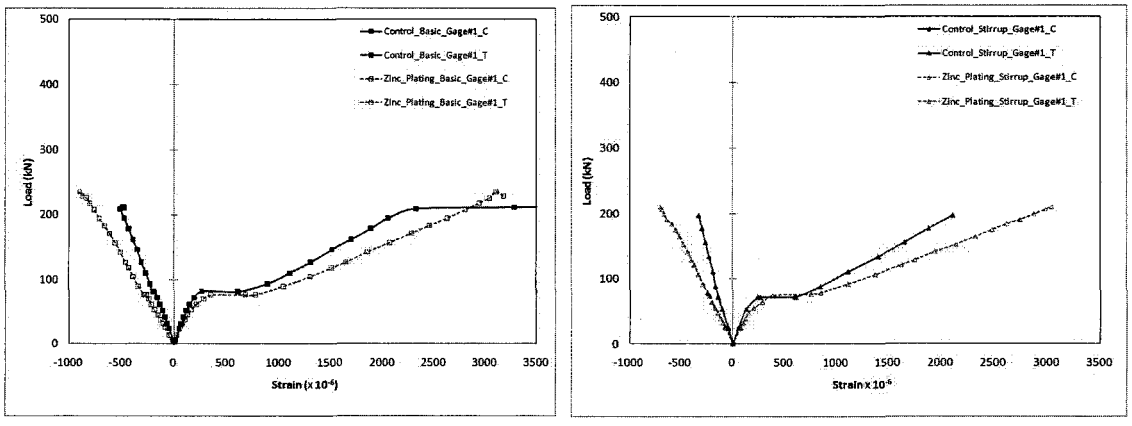
a. 휨파괴 거동 시편　　b. 전단파괴 거동 시편

그림 3.56 하중-변위의 관계

휨파괴 거동을 평가하기위한 일반철근 시편과 아연도금 철근 시편의 경우 각각 파괴하중이 217kN과 230kN으로 측정되어 아연도금 철근을 사용한 시편의 파괴하중이 다소 증가한 것으로 나타났다. 또한 전단파괴 거동을 평가하기위한 시편의 경우도 각각 파괴하중이 193kN 과 205kN 으로 측정되어 용융아연도금 철근을 사용한 시편과 일반철근을 사용한 시편의 파괴거동이 유사한 것으로 평가되었다.

- 하중-변형률 관계

압축 및 인장철근의 변형률에 대한 실험결과 아연도금 철근을 사용한 시편과 일반철근 시편이 유사한 거동을 보이는 것으로 평가되었으며 휨파괴 및 전단파괴를 유도한 시편 모두 같은 경향을 가지는 것으로 나타났다.



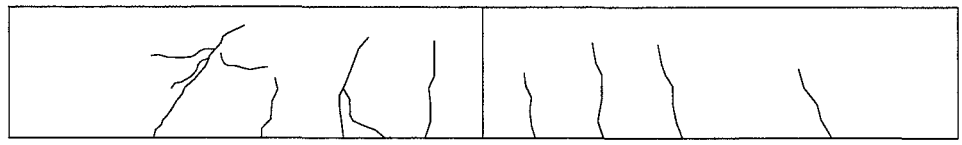
a. 휨파괴 거동 시편　　b. 전단파괴 거동 시편

그림 3.57 하중-변형률의 관계

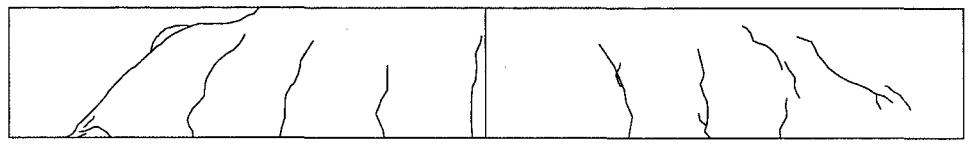
- **균열패턴**

일반철근을 사용한 시편의 경우, 70kN에서 보의 중앙부에 초기 균열이 발생하였으며, 110kN에서 시편의 L/3 지점까지 균열이 발생하였다. 180kN에서 전단균열이 발생하였으며, 휨파괴 시편은 217kN, 전단파괴 시편은 193kN의 최대하중을 받았으며, 각각 11.87mm와 6.02mm의 처짐이 발생하였다.

아연도금 철근을 사용한 시편 또한, 일반철근을 사용한 시편의 균열 패턴 형태가 같으며 최대하중은 230kN 과 205kN으로 측정되었으며, 이때의 처짐은 각각 8.92mm와 8.72mm로 측정되었다.

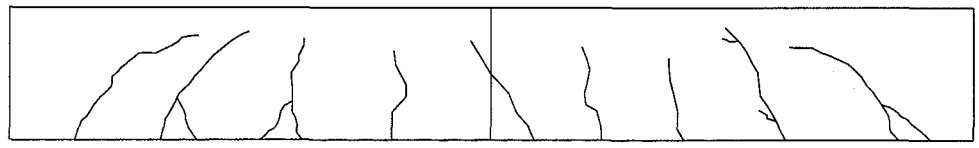


a. 휨파괴 시편

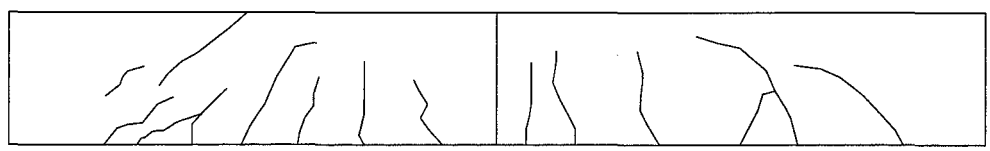


b. 전단파괴 시편

그림 3.58 일반철근을 사용한 콘크리트 보 시편의 균열패턴



a. 휨파괴 시편

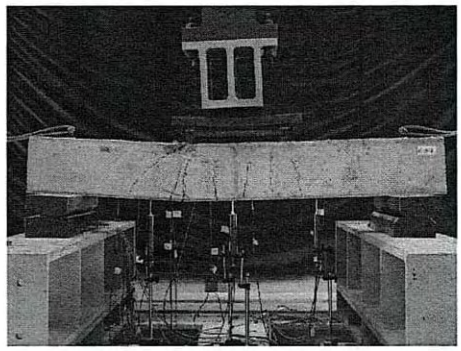


b. 전단파괴 시편

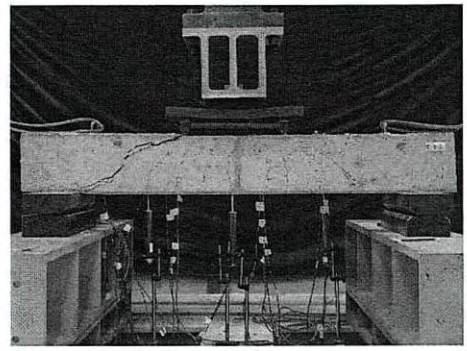
그림 3.59 아연도금 철근을 사용한 콘크리트 보 시편의 균열패턴

⑦ 실험자료

- 일반철근을 사용한 시편(Control 시험체)

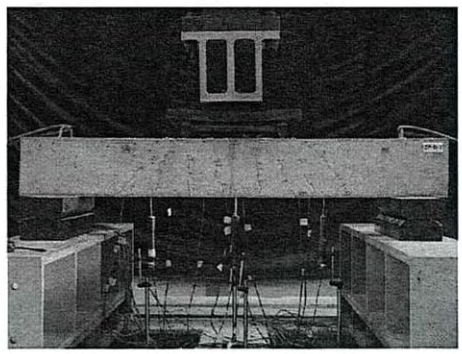


휨파괴 유도

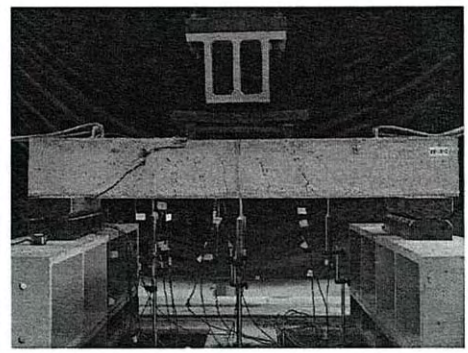


전단파괴 유도

- 아연도금 철근을 사용한 시편



휨파괴 유도



전단파괴 유도

마. 프리캐스트 Box 실물 시험체를 통한 구조성능평가

(1) 실험개요

본 실험에서는 콘크리트 보 시편에 대한 구조성능 결과를 바탕으로 암거형태의 프리캐스트 시편을 제작하여 실구조물에 대한 적용성을 평가하고자 한다.

(2) 평가항목

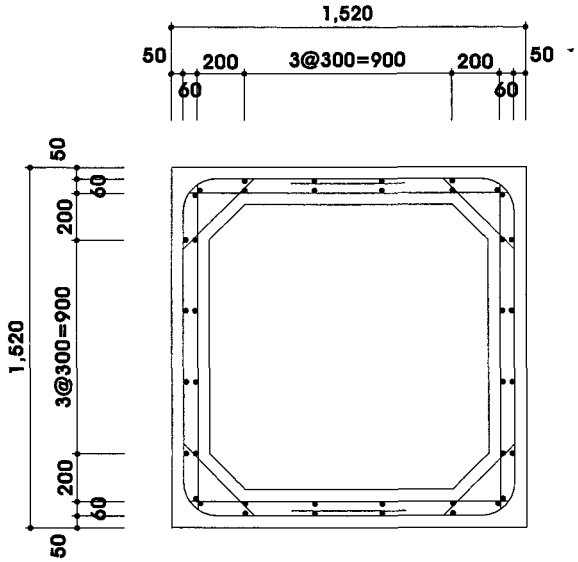
본 실험은 제작된 프리캐스트 시편의 중앙부에 선하중을 재하하여 개발된 방식철근에 대한 전단성능 및 접착성능, 강성 등에 미치는 영향을 파악하고자 한다.

구조성능 평가는 ASTM에 준하는 방법으로 23kN/min 이하 하중으로 최대응력의 60%까지 제어 후 변위 제어로 1mm/min 이하의 제어속도로 파괴가 일어날 때까지 실시하였으며, 재하하중 값을 비롯하여 모든 계측기들에 대한 측정값이 동일시간대에 측정하며 10회/min 이상의 결과값을 측정하였다.. 실구조물에 대한 적용성 평가를 위한 프리캐스트 시편의 제작은 다음과 같다.



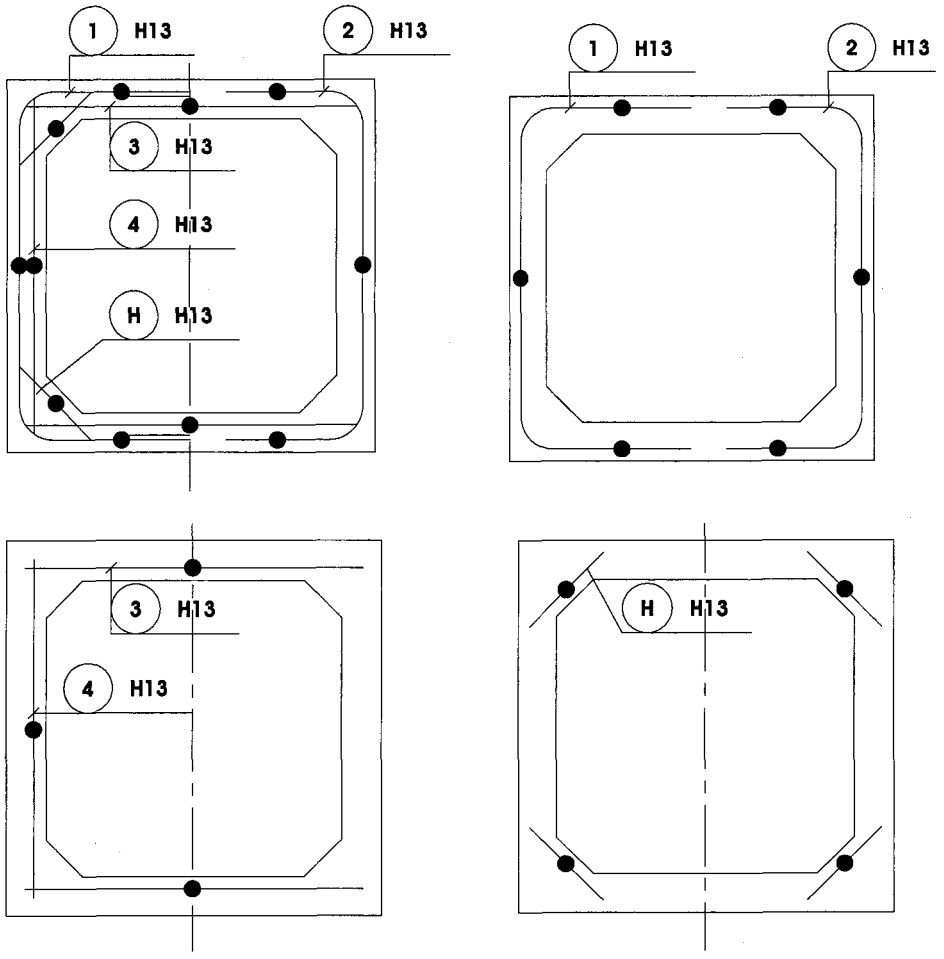
그림 3.60 프리캐스트 시편에 대한 성능평가시험
(1연 암거, 1.2x1.2m)

(3) 일반 단면도 및 철근배근상세

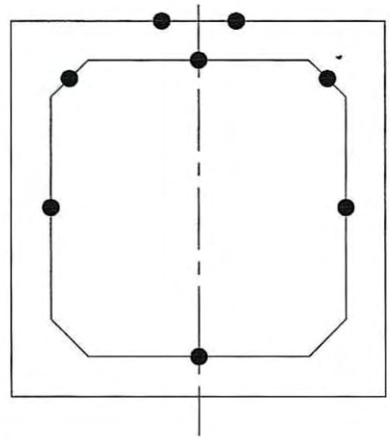


(4) 게이지 부착 상세

(가) 매립형 철근 게이지



(나)콘크리트 게이지



(5) 시험체의 갯수

표 3.20 프리캐스트 암거 시편의 갯수

구분	콘크리트	철근		소계	총계[1)]
		항복강도	코팅유무		
구조성능	27MPa	400MPa	2	2	4

1) 각 조건당 2개 시편 제작

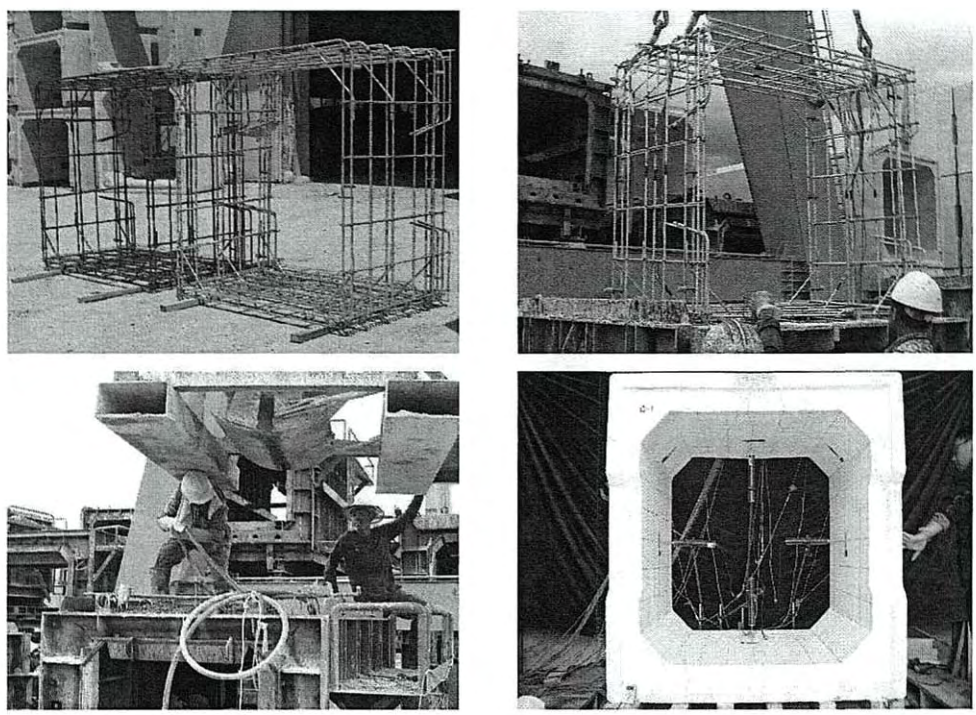


그림 3.61 프리캐스트 시험체 제작과정 및 시험 Setting 전경

(6) 실험결과

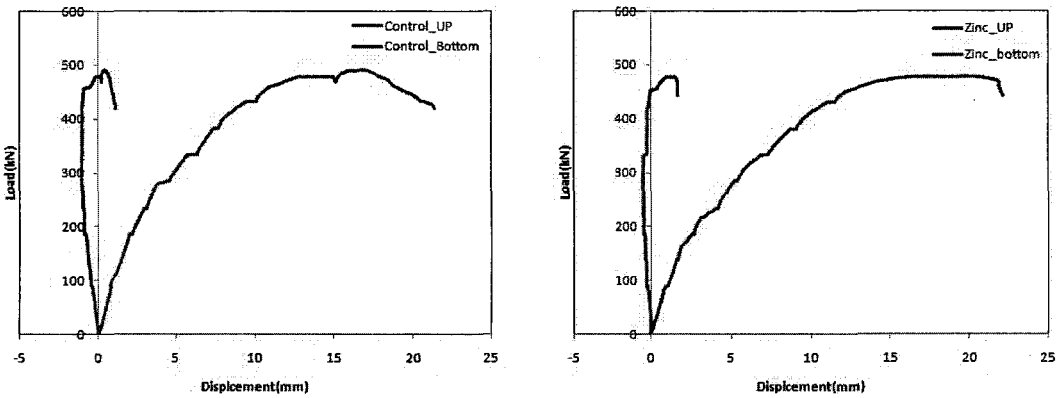
프리캐스트(암거) 시편의 경우 중앙보의 선재하 방법으로 최대응력의 60%까지는 30kN/min 의 속도로 하중재하를 실시하였으며, 이후 0.02mm/sec 의 속도로 변위제어를 실시하여 최대하중을 확인하였다. 실험시 실내온도 18.5℃, 습도 45%의 환경조건에서 실시하였다.

(가)하중-변위 관계

하중-변위 관계는 수직 상·하부와 수평 좌·우측부의 변위를 사용하여 <그림 3.62> 및 <그림 3.63>에 도시하였다.

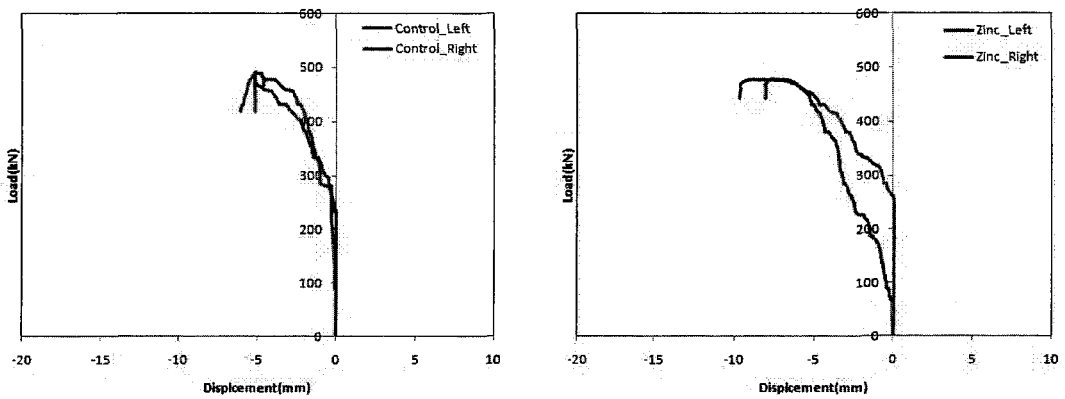
일반철근을 사용한 시편의 경우 철근이 항복하기 전에 최대하중 480kN에서 파괴되어 실험이 종료되었으며, 아연도금 철근을 사용한 시편의 경우 철근이 항복하기 위한 구간까지 진행되다 최대한주 490kN에서 파괴되어 실험이 종료되었다.

이는 일반철근을 사용한 시편과 비교해 볼 때 아연도금 철근을 사용한 시편의 부착력이 증가하여 최대하중이 증가한 것으로 나타났다.



a. 일반철근 사용 시편　　b. 아연도금 철근 사용 시편

그림 3.62 프리캐스트 시편의 하중-수직변위 관계

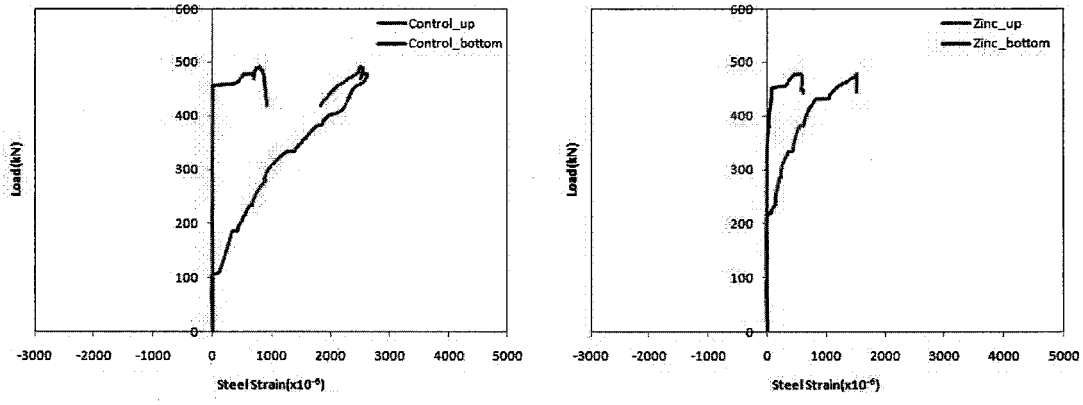


a. 일반철근 사용 시편　　b. 아연도금 철근 사용 시편

그림 3.63 프리캐스트 시편의 하중-수평변위 관계

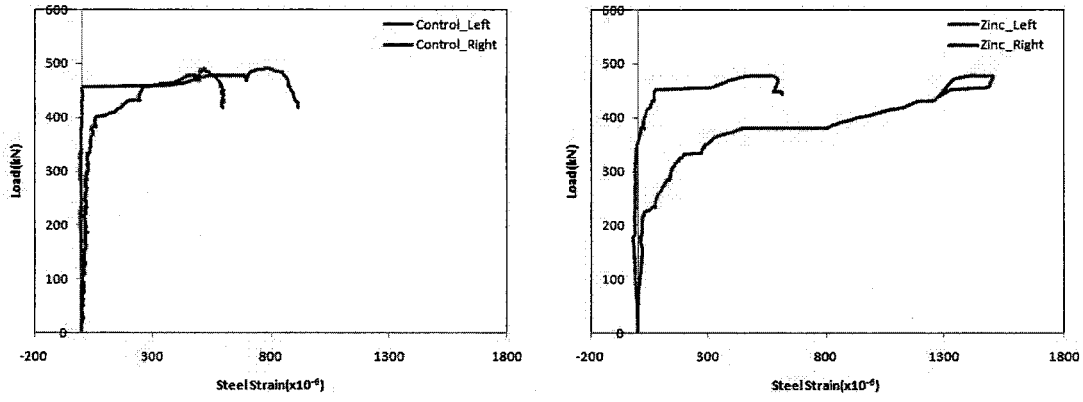
(나) 하중-변형률 관계

콘크리트 및 철근의 변형률은 좌우측 벽체와 슬래브 상단부 및 하단부에서 측정하였다. 하중-철근 변형률 관계는 <그림 3.64> 및 <그림 3.65>에 나타내었다.



a. 일반철근 사용 시편 b. 아연도금 철근 사용 시편

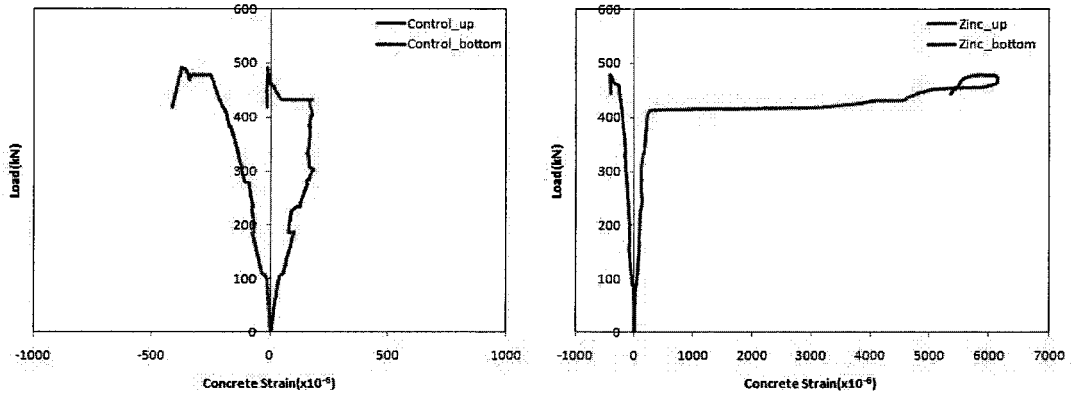
그림 3.64 하중-상·하부 슬래브의 철근 변형률 관계



a. 일반철근 사용 시편 a. 아연도금 철근 사용 시편

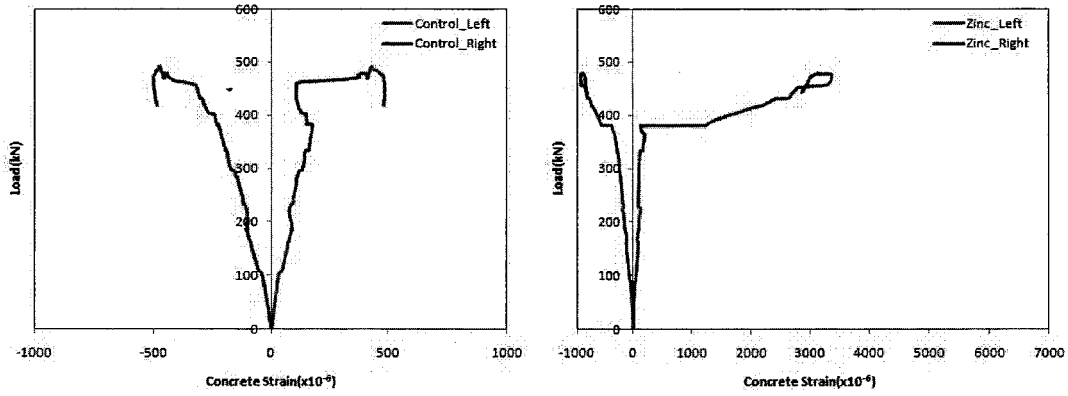
그림 3.65 하중-좌·우측 벽체의 철근 변형률 관계

하중-콘크리트 변형률 관계는 <그림 3.66>, <그림 3.67>에 나타내었다.



a. 일반철근 사용 시편 b. 아연도금 철근 사용 시편

그림 3.66 하중-상·하부 슬래브의 콘크리트 변형률 관계



a. 일반철근 사용 시편　　b. 아연도금 철근 사용 시편

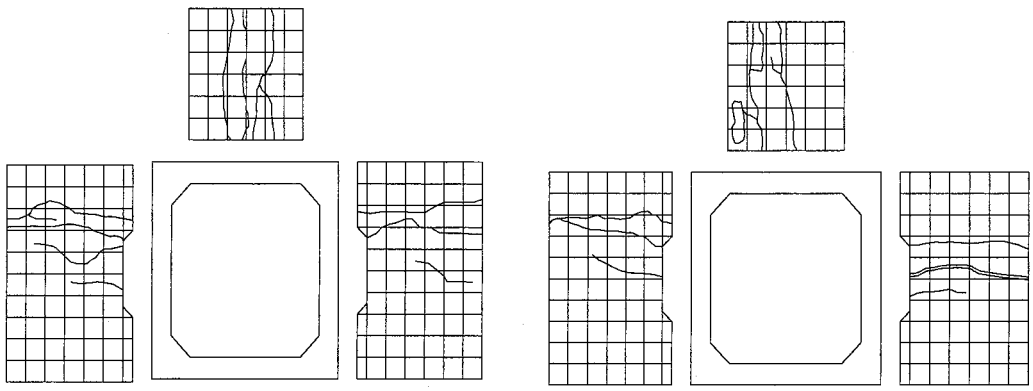
그림 3.67 하중-좌 · 우측 벽체의 콘크리트 변형률 관계

(다) 균열패턴

일반철근을 사용한 시편의 경우, 150kN의 하중에서 상부 슬래브의 중앙부에 초기균열(c/w=0.1mm)이 발생하여 200kN 까지 균열폭이 증가하였고, 250kN에서 중앙 균열 양측으로 2개의 균열과 상부 헌치부 하단 양측으로 균열이 추가로 발생하였다. 450kN에서 상부 슬래브 중앙부의 균열폭 1.5mm까지 진전되었으며, 최대하중 480kN에서 파괴되면서 실험이 종료되었다.

아연도금 철근을 사용한 시편의 경우, 110kN에서 상부 슬래브의 중앙부에 0.1mm 의 초기균열이 발생하였으며 150kN에서 균열폭이 0.2mm 까지 증가하였다. 200kN에서 상부 슬래브에 추가적인 균열이 발생하였으며, 상부 헌치부 측벽에 균열이 추가로 발생하였다. 300kN, 400kN에서 측벽에 균열이 추가로 발생하였으며, 최대하중 500kN에서 파괴되면서 실험이 종료되었다.

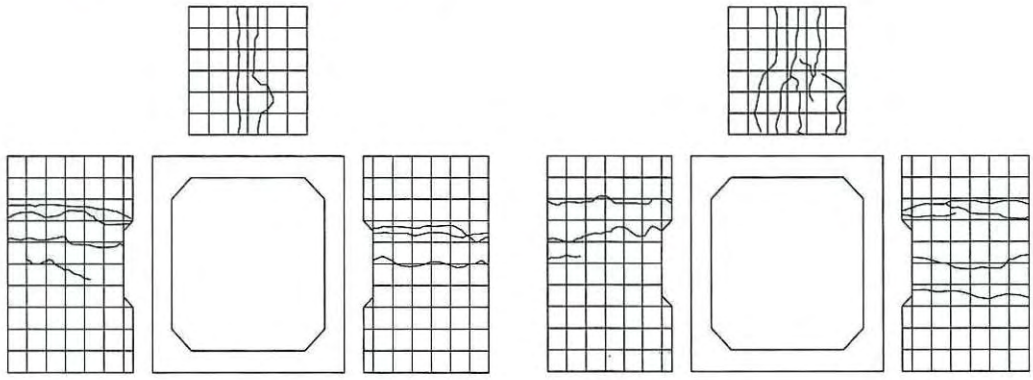
① 일반철근 사용 시편



a. 1번 시편　　b. 2번 시편

그림 3.68 일반철근을 사용한 프리캐스트 시편의 균열패턴

② 아연도금 철근 사용 시편

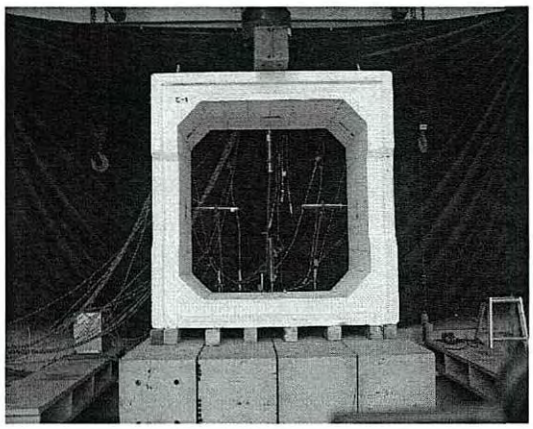


a. 1번 시편　　b. 2번 시편

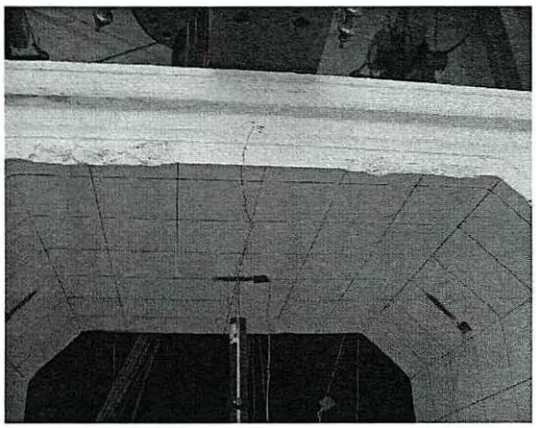
그림 3.69 아연도금 철근을 사용한 프리케스트 시편의 균열패턴

(라) 실험자료

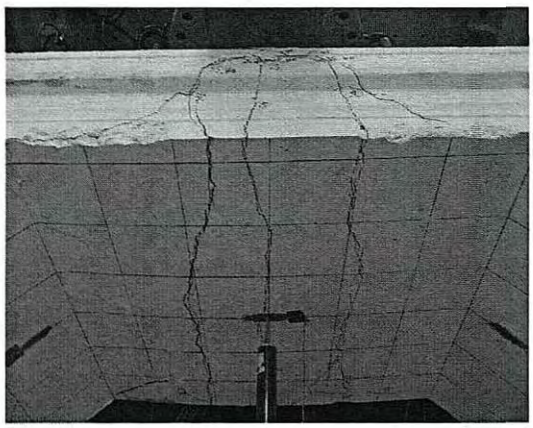
① 일반철근 사용 시편



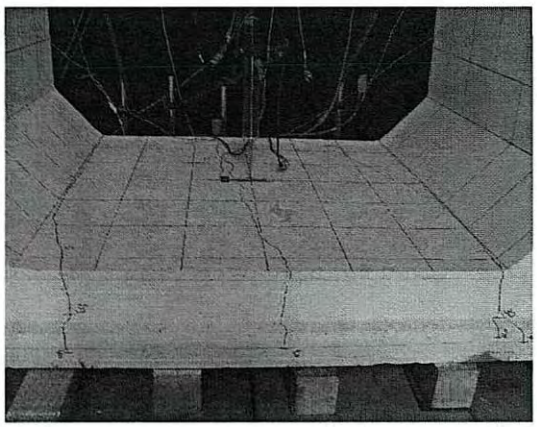
구조성능 평가를 위한 일반시편



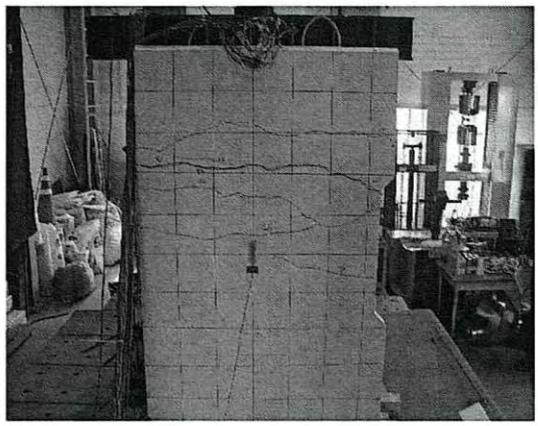
상부 슬래브 하면 초기균열 발생



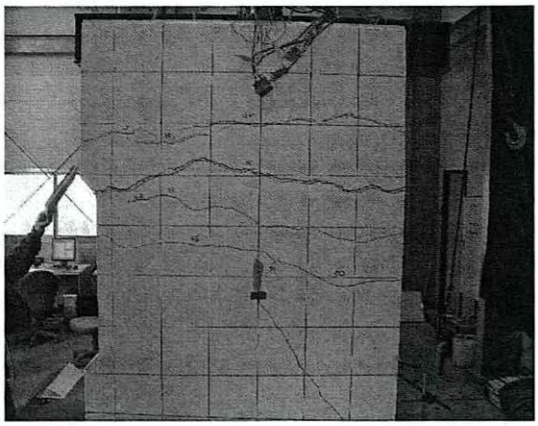
상부 슬래브 하면의 균열패턴



하부 바닥판 상면의 균열패턴

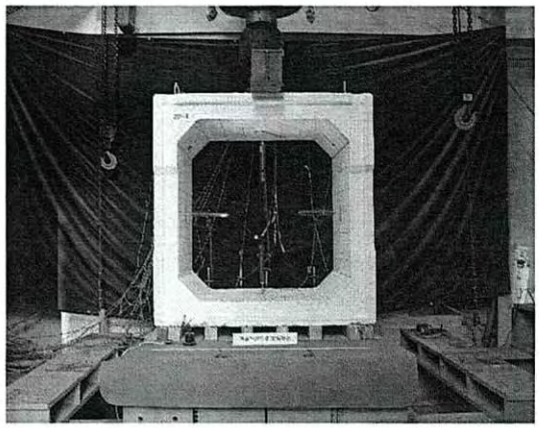


좌측 벽체 외벽의 균열패턴

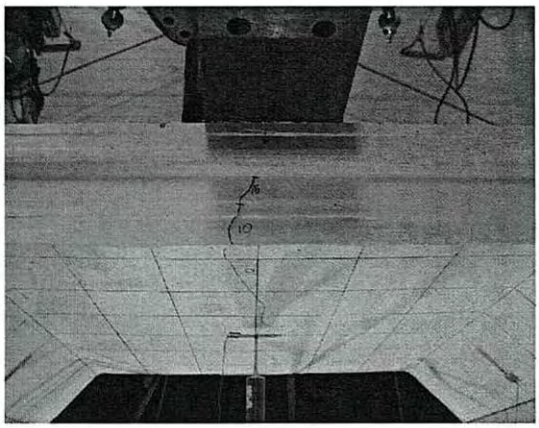


우측 벽체 외벽의 균열패턴

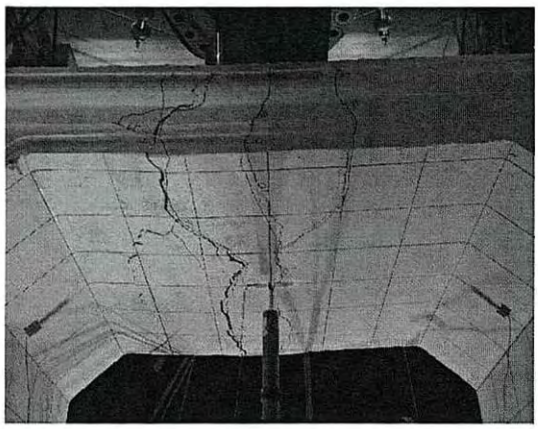
② 아연도금 철근 사용 시편



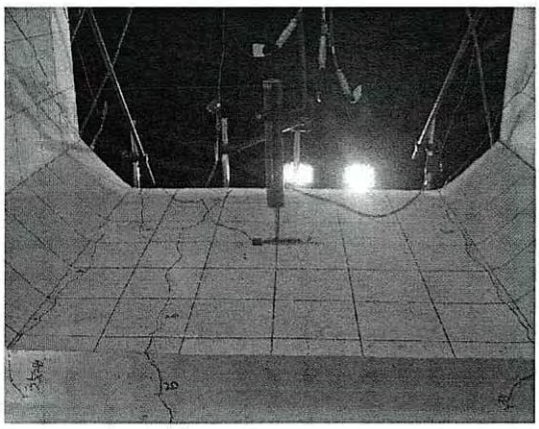
구조성능 평가를 위한 아연도금 시편



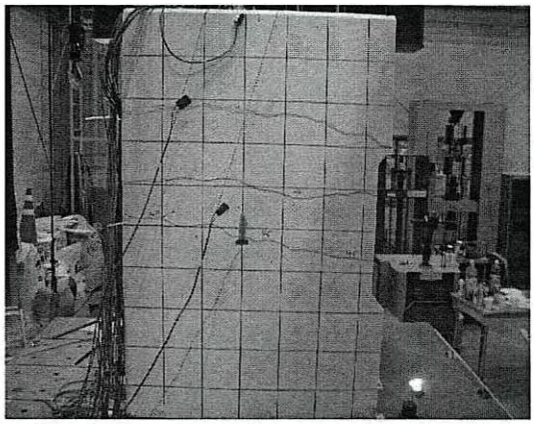
상부 슬래브 하면의 초기균열 발생



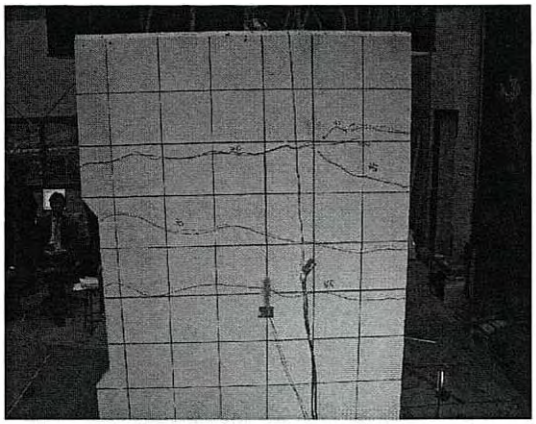
상부 슬래브 하면의 균열패턴



하부 바닥판 상면의 균열패턴



좌측 벽체 외벽의 균열패턴



우측 벽체 외벽의 균열패턴

4. 결과요약

가. 용융아연도금 프로세스 개발

용융아연 조성비	특성비교
100% Zn	- Ca화합물 환경에서 내식성 가장 우수 - 철근-아연도금 계면의 합금층 두께증가 - 아연도금의 순수두께 감소, 취성증가 - 절곡시 도막균열 및 손상 우려
96% Zn + 4% Al	- Ca화합물 환경에서 내식성 우수 - 연성증진, 희생양극 기능보유 - 제조단가 상승
45% Zn + 55% Al	- 중성환경 및 대기노출 환경에서 내식성 우수 - 철근계면의 합금층 두께감소로 연성증가 - 합금용탕 제조공정 복잡, 제조단가 고가
100% Al	- Ca화합물 환경에서 내식성 저하
100% Zn + Ca 표면처리	- 염화물 환경에서 내식성 가장 우수

(1) 본 시험에서 제작한 용융 Al과 Zn도금 시험편의 경우 KOH나 NaOH같은 알카리 환경하에서는 모두 내식성이 다소 저하되는 경향이 나타났다. 반면, Ca(OH)2용액 중에서는 용융 Zn도금 시험편의 경우가 Al 도금시험편의 경우와 달리 내식성이 현저히 우수한 경향을 나타내고 있었다. 이것은 용융 아연도금이 콘크리트 환경과 같은 Ca이 존재하는 알카리 환경하에서는 내식성에 있어서 사용가능함을 확인하는 결과로 사료된다.

(2) 콘크리트 환경 중 용융 Zn 도금 철근의 내식성 보강을 위하여 고안한 용융 Zn 도금 후 Ca 용액 중 침지 코팅한 시험편의 경우는 내식성이 현저히 우수한 특성을 나타내었다.

나. 용융아연도금철근의 내부식성 및 구조성능시험 결과

구분	시험결과
철근의 인장강도시험	- 용융아연도금철근의 인장강도 시험 결과 일반철근의 인장강도와 동등 이상의 수준을 유지하는 것으로 나타나 아연도금과정에서 철근의 물성치 변화는 발생하지 않은 것으로 평가됨.
철근부식도 측정	- 일반철근과 용융아연도금 철근을 동일한 철근부식촉진 환경하에서 철근의 부식변화를 확인한 결과 일반 철근에 비해 용융아연도금 철근의 내부식성이 우수한 것으로 평가됨.
부착성능 시험	- 부착성능시험을 위해 철근의 직경별, 매입깊이별로 콘크리트에 매입시켜 인발시험을 한 결과 일반 철근에 비해 개발된 철근의 부착성능이 약 8~9% 높은 것으로 평가됨.
구조성능평가	- 용융아연도금 철근의 구조성능시험을 위해 철근콘크리트 보와 실물 시험체인 프리캐스트 박스 구조물을 제작하여 하중-변위제어 방식으로 파괴시험을 실시한 결과 용융아연도금을 매입한 철근콘크리트 시험체와 일반철근이 매입된 시험체의 파괴하중이 거의 유사하고 파괴형상도 거의 유사하여 구조성능면에서는 일반철근과 유사한 것으로 평가되었음.

다. 결언

용융아연도금철근 개발을 위해 최적의 용융아연도금의 제작 프로세스를 개발하고 정립된 최적의 프로세스를 이용하여 용융아연도금철근을 최초 Lab scale로 제작하여 각종 성능시험을 수행한 후 시험결과를 바탕으로 대량생산을 위한 Pilot scale의 실험장비 구축하였다. 구축된 실험장비를 통해 제작된 철근으로 내구성능시험 및 구조성능시험을 위한 시험체을 제작하여 각각 시험을 실시한 결과 일반철근의 시험체에 비해 내구성능은 매우 우수한 것으로 평가되었으며, 구조성능평가 결과 용융아연도금 철근이 동일 환경에서 일반철근과 동등 이상의 수준을 유지하는 것으로 평가되었다.

제 4절 해수전착코팅방법에 의한 철근개발

1. 해수전착코팅막의 최적 제작 조건 연구

가. 실험방법

(1) 시험편

SPCC(냉간압연강판)

(2) 해수 전착용 시험편 제작

(가) 5cm × 6cm로 절단 후 통전용 구리선 연결

(나) 시험편의 한쪽 면을 35cm^2 의 넓이로 노출, 그 외에 표면은 Insulation Tape로 절연

(다) 전처리 : 15 %의 H_2SO_4용액 중 10분간 침지시켜 밀 스케일(mill scale) 및 녹제거

(라) 수세 : 표면 전처리 성분 제거

(마) 건조 완료

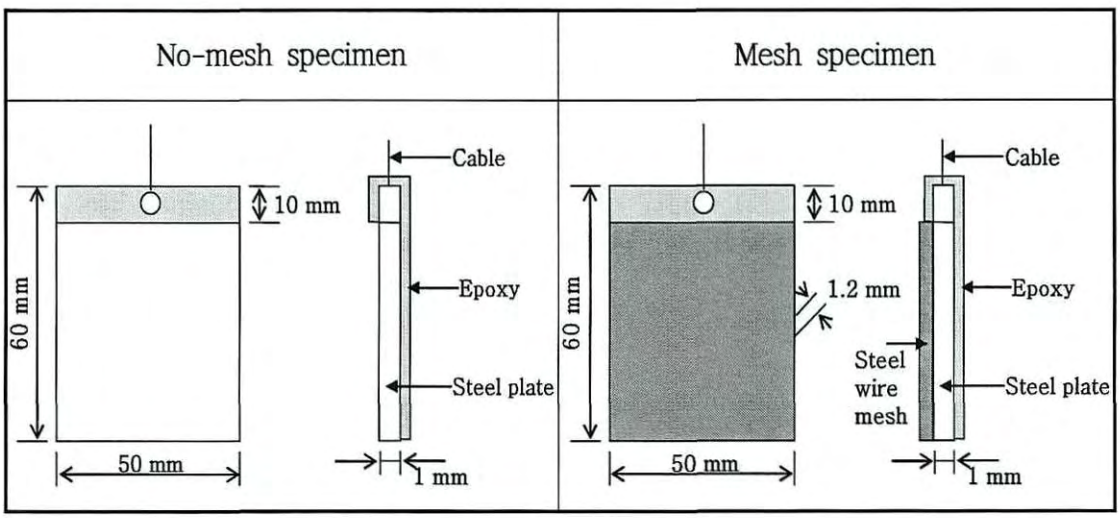


그림 3.70 시험편 모식도

나. 실험조건 및 개념도

(1) 해수전착 코팅막 형성에 큰 영향을 미칠 수 있는 전류밀도 및 해수온도, 전착시간, 표면조도 등의 영향을 고려하여 이들 조건을 선정함.

(2) 양극으로는 시험편과 동일재질의 Fe Anode(철 음극)를 사용함.

(3) 양극과 시험편과의 갈바닉 전위차에 의하여 상당한 양의 전류가 흐르게 되므로 이를 제어하기 위하여 도선 중간에 가변저항기를 설치하여 전류량을 제어함으로써 수소과전압을 최소로 함.

표 3.21 해수전착 코팅막 실험조건

Specimens	Current density	Deposit time	Deposit temperature	Solution
No-Mesh	3 A/m^2	24, 48, 72, 168 and 336 Hour	28℃ and 48℃	Natural seawater
	4 A/m^2	24, 48, 72, 168 and 336 Hour		
	5 A/m^2	24, 48, 72, 168 and 336 Hour		
Mesh	3 A/m^2	24, 48, 72, 168 and 336 Hour	28℃ and 48℃	Natural seawater
	4 A/m^2	24, 48, 72, 168 and 336 Hour		
	5 A/m^2	24, 48, 72, 168 and 336 Hour		

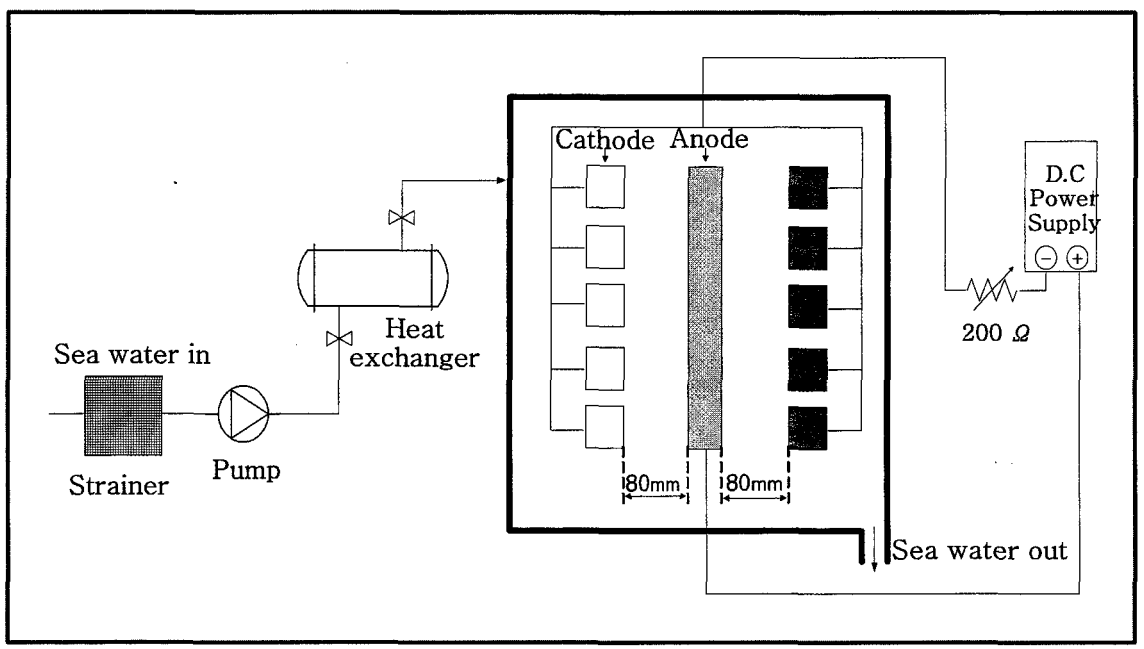


그림 3.71 시험 모식도

다. 실험 결과

(1) 전착 코팅막의 석출량 분석

<그림 3.72>와 <표 3.22>는 28℃ 및 48℃의 천연 해수 중 3 A/m^2, 4 A/m^2, 5 A/m^{2}의 전류밀도 조건 및 메쉬를 설치하지 않은 시험편에서, 전착 시간에 대한 전착 코팅막의 석출량 증가를 나타내고 있다. 즉, 전착 코팅막의 석출량은 전착시간

에 따라 비례하여 전착량이 증가하였다. 하지만 해수의 온도 48℃에서의 전착한 석출량이 28℃에 비해 전착기간 전반에 걸쳐 다량 석출되는 것을 확인할 수 있다. 이것은 온도가 높을수록 이온의 활동도가 높으므로 전착물 형성을 위한 핵의 생성과 성장이 증가하기 때문이라고 생각된다. 또한 전류밀도 증가에 따라 시험편에 형성된 전착 코팅막의 석출량은 전체적으로 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이것은 일반적으로 전착물 석출량이 일정전류밀도에서 시간에 따라 선형적인 관계를 나타내는 패러데이 법칙과 잘 일치하고 있음을 확인할 수 있다.

<그림 3.73>와 <표 3.23>은 시험편 표면에서의 전착 코팅막의 부착력 증가를 위해 강 메쉬를 설치한 시험편의 전착시간에 따른 석출량을 보이고 있다.

전반적으로 <그림 3.72>와 유사한 경향을 보이고 있으나, Mesh 부착으로 인해 메쉬를 설치하지 않은 시험편에 비해 표면적이 증가하고 기판 표면의 굴곡에 의해 밀착성이 좋아지면서 피막의 석출량은 전착시간 경과와 더불어 상대적으로 증가하는 경향을 갖고 있다. 한편, 48℃ 천연해수에서는 5 A/m^2의 전류밀도에서 4 A/m^2보다 전착물이 적게 형성되었으나, 28℃에서는 5 A/m^2의 전류밀도에서 가장 많은 전착물이 형성되었으며, 온도가 높을수록 전류밀도에 관계없이 전착물의 형성이 많아지는 것을 확인할 수 있다.

이상의 결과를 통해 볼 때, 일반적으로 전류밀도가 증가하면 전착 코팅막의 석출량이 증가하지만, 온도 변화에 따라 석출량이 달라지는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 본 실험에서 전착속도는 48℃의 온도 조건에서 전착이 빠르게 진행되고 있음을 확인할 수 있다.

표 3.22 No-Mesh 시험편의 전착 코팅막 석출량

구분	28℃ No-mesh specimens (mg/cm^2)			48℃ No-mesh specimens (mg/cm^2)		
Current density / Electro deposit time	3 A/m^2	4 A/m^2	5 A/m^2	3 A/m^2	4 A/m^2	5 A/m^2
24 Hours	8.87	13.023	15.62	8.09	14.93	18.88
48 Hours	17.65	20.31	31.94	17.54	28.46	33.59
72 Hours	21.83	32.23	34.99	19.43	37.46	42.43
168 Hours	37.77	77.50	61.52	34.28	69.70	85.30
336 Hours	77.34	84.36	101.35	40.24	105.09	86.24

표 3.23 Mesh 시험편의 전착 코팅막 석출량

구분	28℃ Mesh specimens (mg/cm^2)			48℃ Mesh specimens (mg/cm^2)		
Current density / Electro deposit time	3 A/m^2	4 A/m^2	5 A/m^2	3 A/m^2	4 A/m^2	5 A/m^2
24 Hours	11.60	14.80	17.25	16.08	24.05	18.62
48 Hours	23.65	24.69	34.39	30.40	35.00	39.15
72 Hours	29.93	41.33	42.59	50.88	55.34	55.78
168 Hours	72.73	75.01	86.93	92.97	213.97	127.66
336 Hours	133.45	179.23	185.28	135.56	244.98	194.99

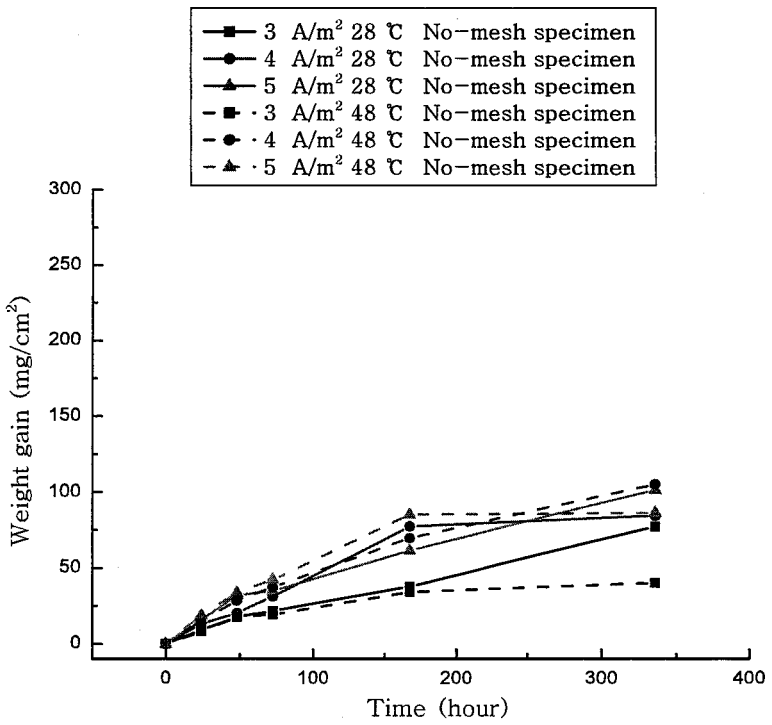


그림 3.72 No-Mesh 시험편의 전착 코팅막 석출량

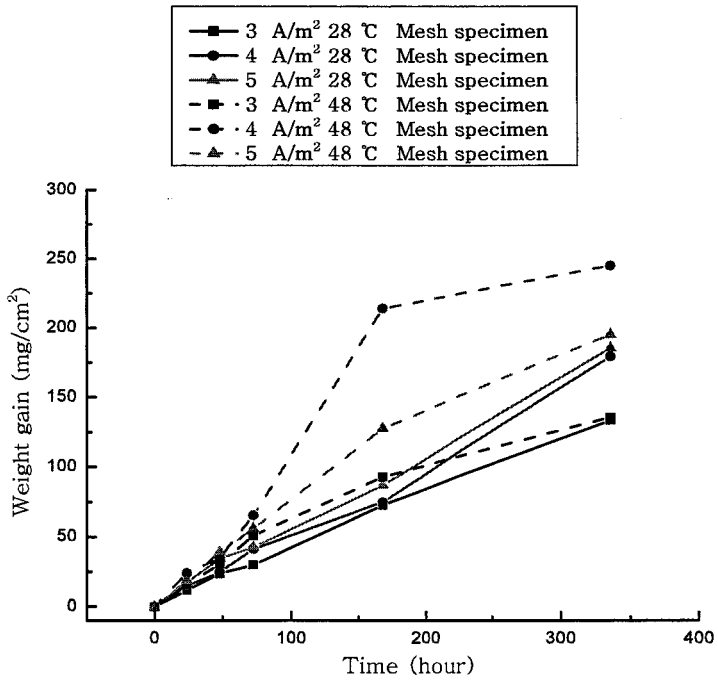


그림 3.73 Mesh 시험편의 전착 코팅막 석출량

(2) 전착 코팅막의 조성원소 분석

<표 3.24>에서 <표 3.26>은 조성원소 분석 결과 중 석회질 피막의 주성분으로 석출 된 Mg과 Ca의 함량을 보여주고 있다. <그림 3.74>과 <그림 3.75>은 <표 3.24>의 28℃ 및 48℃ 천연 해수에서 메쉬를 설치하지 않은 경우의 Ca 및 Mg에 대한 조성원소분석 결과를 그래프로 나타낸 것으로서, Ca화합물 및 Mg화합물의 형성에 미치는 온도의 영향을 나타내고 있다.

조성원소 분석 결과 28℃ 및 48℃ 천연 해수 중 3 A/m^2, 4 A/m^2, 5 A/m^2 전류밀도에서 전착시간에 따라 형성된 전착물의 EDS 분석결과 주성분으로 나타나고 있는 성분은 48℃에서 전착한 EDS분석 결과와 유사하게 O, Mg, Ca 원소이었고, 기타 원소로는 Si, S, Cl, Fe 등이 석출되었다.

즉, 전착시간이 경과함에 따라 두 온도 모두 전류밀도에 관계없이 Mg는 감소하는 반면 Ca 은 증가하였다. 이것은 전착기판 표면에서의 금속과 용액 계면사이의 확산 층에서 pH의 변화에 의한 $CaCO_3$과 $Mg(OH)_2$의 석출조건의 차이로 생각된다. 그러나 전착시간 경과에 따라 전착 온도와는 관계없이 Mg 성분이 감소하는 것은 전착 초기에는 기판 표면에 $Mg(OH)_2$ 화합물 등의 전착물이 형성하게 되나 전착시간 경과에 따라 막두께가 증가되고 기판표면의 피막 저항이 커지게 되기 때문에 상대적으로 음극전류밀도가 감소하여 OH^-의 생성이 적어지게 되기 때문이다. 따라서 28℃ 및 48℃의 천연해수에서 전착시간 증가에 따라 $Mg(OH)_2$ 화합물 보다는

$CaCO_3$의 화합물이 많이 석출되는 것으로 사료 된다.

<그림 3.78> 에서 <그림 3.80>는 28℃ 및 48℃의 해수온도와 메쉬 설치유무에 대한 전착기간 경과에 따른 Ca/Mg의 비율을 도식화 한 것이다. 두 온도 조건 모두 메쉬 설치 유무와 관계없이 전착시간 경과와 더불어 Mg에 대한 Ca의 비율은 커지고 있다. 한편, 48℃ 천연해수에서 전착한 경우 28℃에서 전착한 경우에 비해 Ca/Mg의 비율의 차이는 크게 나타나고 있다. 즉 온도가 높을수록 Mg에 비해 Ca이 상대적으로 많이 형성되었다. 이것은 $Mg(OH)_2$와 $CaCO_3$의 용해도 및 pH의 차이로 인한 것으로 생각되며, 온도가 높을수록 Mg(OH)2의 용해도는 증가하는 반면 $CaCO_3$의 용해도는 감소한다는 것을 알 수 있다. 그러므로 음극 금속과 용액 계면사이의 pH는 48 ° C의 천연해수의 경우가 낮으므로 $Mg(OH)_2$ 화합물보다는 $CaCO_3$ 화합물의 형성이 용이하기 때문인 것으로 생각된다.

또한, <그림 3.76>과 <그림 3.77>처럼 시험편 표면에 전착물의 부착성 향상을 위해 강 메쉬를 설치하여 시험한 경우에 있어서도 전착시간이 경과함에 따라 Mg양이 감소하고 Ca양이 상대적으로 증가하는 경향을 나타내고 있다. 다만 전착시간에 따라 메쉬를 부착하지 않은 시험편보다 상대적으로 Mg성분에 대한 Ca성분의 함량비는 감소하는 경향을 보이고 있다. 이것은 메쉬를 부착한 시험편은 메쉬로 인하여 구조적으로 많은 굴곡의 표면상태를 갖고 있으므로 메쉬를 부착하지 않은 시험편의 경우와 동일한 전착시간이 경과되었다 하여도 노출 표면적이 상대적으로 크며, 그리고 피복되었다 하여도 굴곡된 부분을 중심으로 피복두께가 얇은 부분이 많이 있게 되므로 전착초기에 생성하는 $Mg(OH)_2$화합물이 석출하는 데는 상대적으로 긴 시간이 필요할 것이다. 따라서 메쉬 시험편의 경우 전착 경과시간이 같아도 Mg에 대한 Ca의 성분비는 적게 되는 것으로 생각된다.

이상의 분석 결과를 통해 볼 때, 전착물의 Mg에 대한 Ca의 비율은 강 메쉬 설치유무에 관계없이 높은 온도인 48℃ 에서 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 또한, Ca^{2+} 이온은 표면 해수의 pH 조건에서는 과포화 상태이고 $Mg(OH)_2$ 화합물의 형성은 pH 9.5 이상에서 활발하게 형성되기 때문에 전류밀도 증가와 함께 Ca/Mg의 비율은 감소하는 경향을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다.

표 3.24 No-Mesh 시험편의 전착 코팅막 조성원소 분석

구분	Deposition temperature	Deposition time / Current density	24 Hours	48 Hours	72 Hours	168 Hours	336 Hours
Ca(wt.%) of No-mesh specimens	48℃	3 A/m2	4.69	4.80	12.29	16.76	21.05
		4 A/m2	7.44	5.04	6.42	17.60	17.85
		5 A/m2	4.21	5.85	8.33	22.74	17.28
		Average	5.45	5.23	14.81	19.03	18.73
	28℃	3 A/m2	4.71	5.60	6.36	15.96	20.35
		4 A/m2	2.71	3.78	4.34	13.05	18.83
		5 A/m2	3.55	5.87	9.33	15.64	20.14
		Average	3.66	5.08	6.68	14.88	19.77
Mg(wt.%) of No-mesh specimens	48℃	3 A/m2	11.71	7.88	7.61	1.29	2.59
		4 A/m2	11.79	21.04	18.90	1.68	1.61
		5 A/m2	19.68	13.98	13.23	2.95	1.33
		Average	14.39	14.30	13.25	1.97	1.84
	28℃	3 A/m2	20.35	18.69	16.20	3.51	2.50
		4 A/m2	23.30	20.37	16.82	4.00	4.34
		5 A/m2	25.40	22.81	7.95	5.46	3.09
		Average	23.02	20.62	16.99	4.32	3.31

표 3.25 Mesh 시험편의 전착 코팅막 조성원소 분석

	Deposition temperature	Deposition time / Current density	24 Hours	48 Hours	72 Hours	168 Hours	336 Hours
Ca(wt.%) of Mesh specimens	48℃	3 A/m^2	2.59	3.89	5.03	9.91	4.10
		4 A/m^2	1.76	3.53	4.35	8.81	9.32
		5 A/m^2	2.60	4.99	5.69	10.60	12.87
		Average	2.32	4.14	5.02	9.77	10.72
	28℃	3 A/m^2	2.06	2.65	4.28	8.88	10.78
		4 A/m^2	1.52	2.43	3.98	7.42	9.78
		5 A/m^2	1.33	2.84	3.29	7.11	8.27
		Average	1.64	2.64	3.85	7.80	9.61
Mg(wt.%) of Mesh specimens	48℃	3 A/m^2	10.89	11.37	8.55	6.51	5.10
		4 A/m^2	13.28	13.22	11.08	6.81	3.88
		5 A/m^2	13.46	12.37	10.37	5.81	4.25
		Average	12.54	12.32	10.00	6.38	4.41
	28℃	3 A/m^2	24.44	21.96	16.03	7.62	5.15
		4 A/m^2	23.66	20.28	15.62	9.94	6.47
		5 A/m^2	26.39	21.41	16.06	10.32	7.99
		Average	24.83	21.22	15.90	9.29	6.54

표 3.26 No-Mesh 및 Mesh 시험편의 전착 코팅막 조성원소 비교 분석

구분	Deposition temperature	Deposition time / Current density	24 Hours	48 Hours	72 Hours	168 Hours	336 Hours
No-mesh specimens	48℃	Ca (wt.%)	5.45	5.23	14.81	19.03	18.73
		Mg (wt.%)	14.39	14.30	13.25	1.97	1.84
		Ca/Mg ratio	0.3787	0.3657	1.1177	9.6599	10.1794
	28℃	Ca (wt.%)	3.66	5.08	6.68	14.88	19.77
		Mg (wt.%)	23.02	20.62	16.99	4.32	3.31
		Ca/Mg ratio	0.1590	0.2464	0.3932	3.4444	5.9728
Mesh specimens	48℃	Ca (wt.%)	2.32	4.14	5.02	9.77	10.72
		Mg (wt.%)	12.54	12.32	10.00	6.38	4.41
		Ca/Mg ratio	0.1850	0.3360	0.5020	1.5314	2.4308
	28℃	Ca (wt.%)	1.64	2.64	3.85	7.80	9.61
		Mg (wt.%)	24.83	21.22	15.90	9.29	6.54
		Ca/Mg ratio	0.0661	0.1244	0.2421	0.8396	1.4694

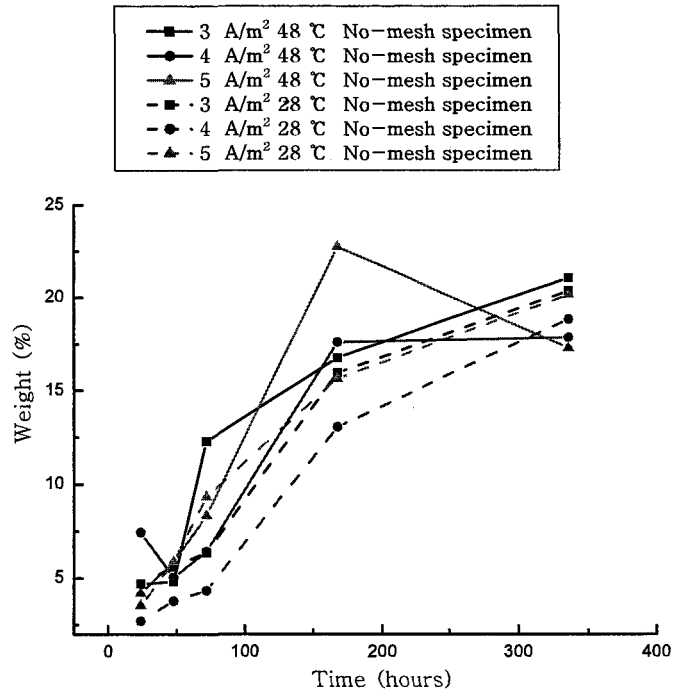


그림 3.74 No-Mesh의 시험편 전착 코팅막의 Ca성분 변화량 분석

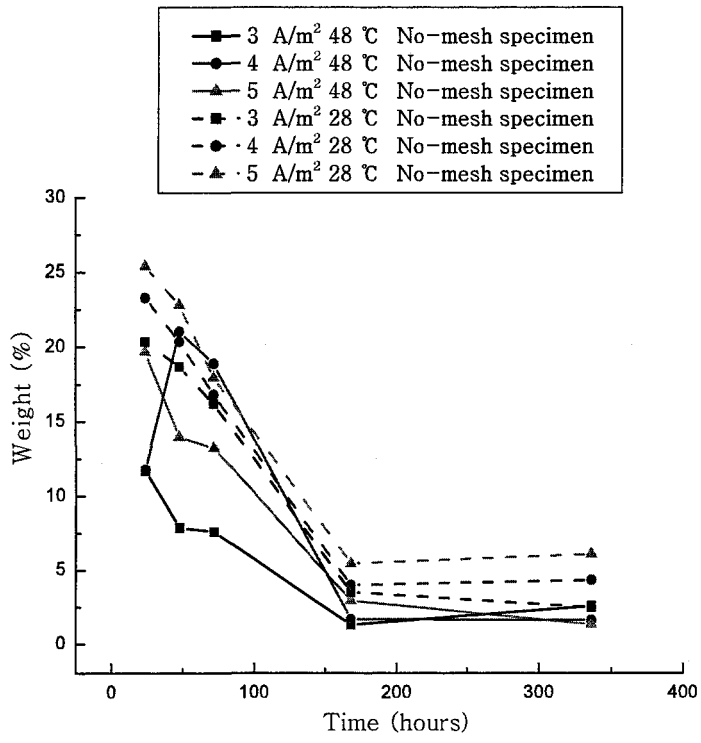


그림 3.75 No-Mesh의 시험편 전착 코팅막의 Mg성분 변화량 분석

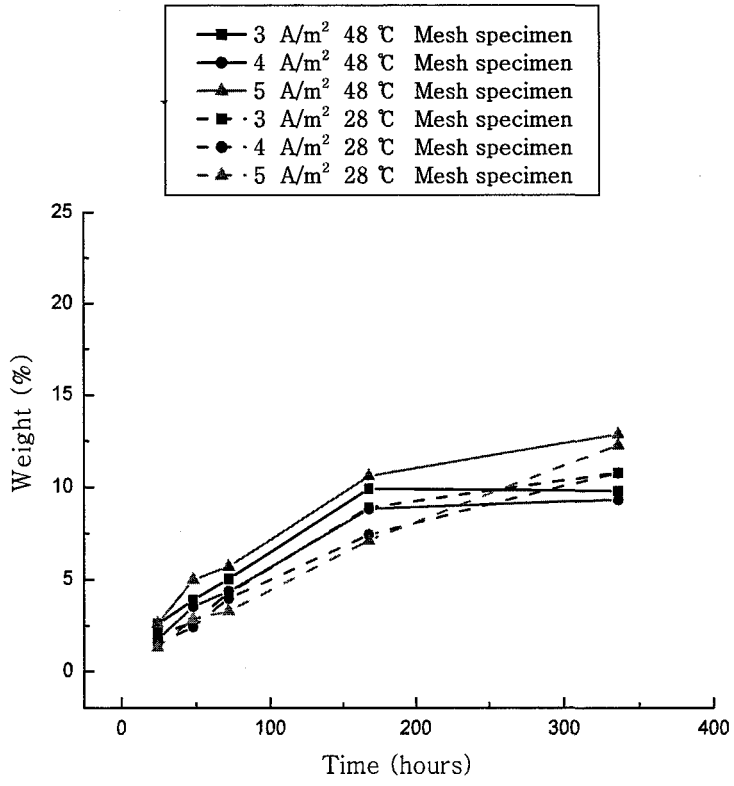


그림 3.76 Mesh의 시험편 전착 코팅막의 Ca성분 변화량 분석

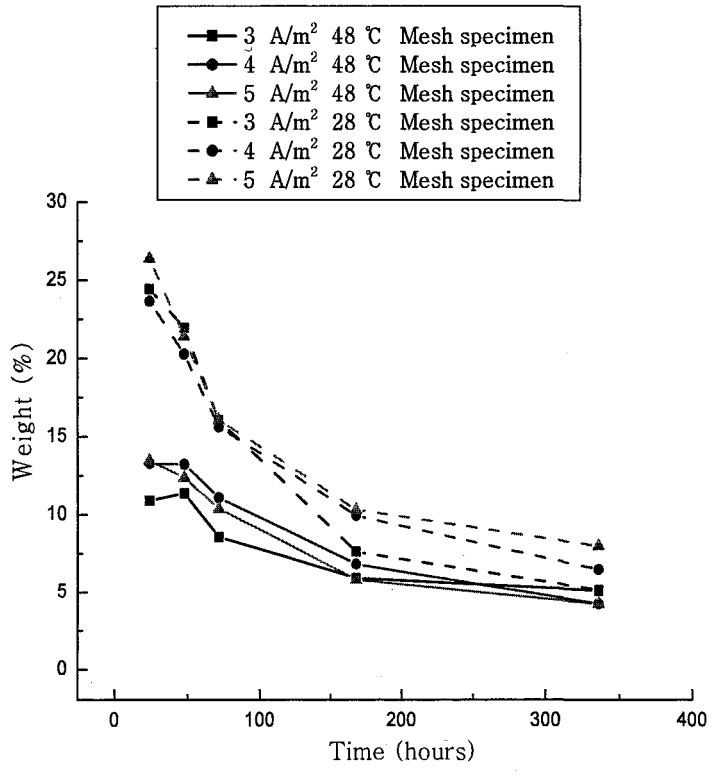


그림 3.77 Mesh 시험편의 전착 코팅막의 Mg성분 변화량 분석

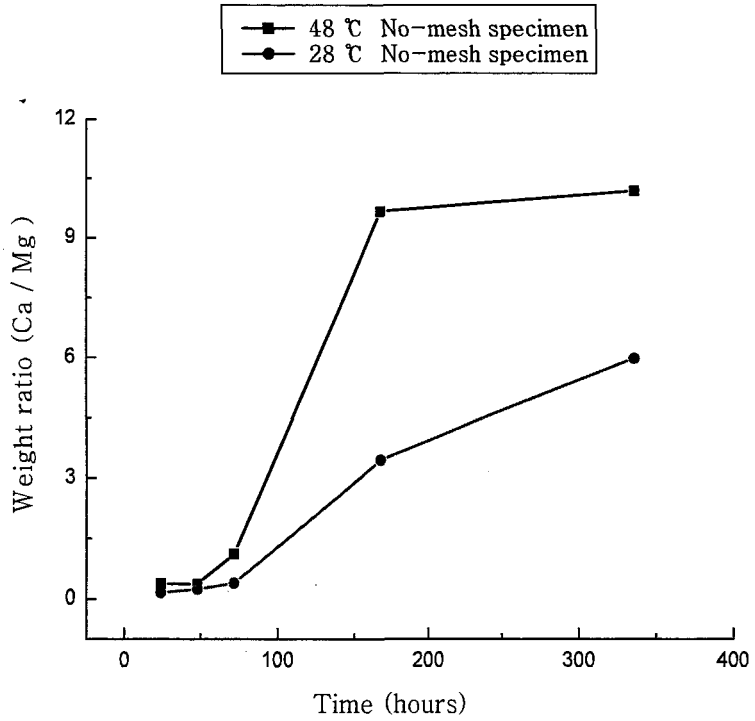


그림 3.78 No-Mesh 시험편의 전착 코팅막의 Ca/Mg성분비 변화량 분석

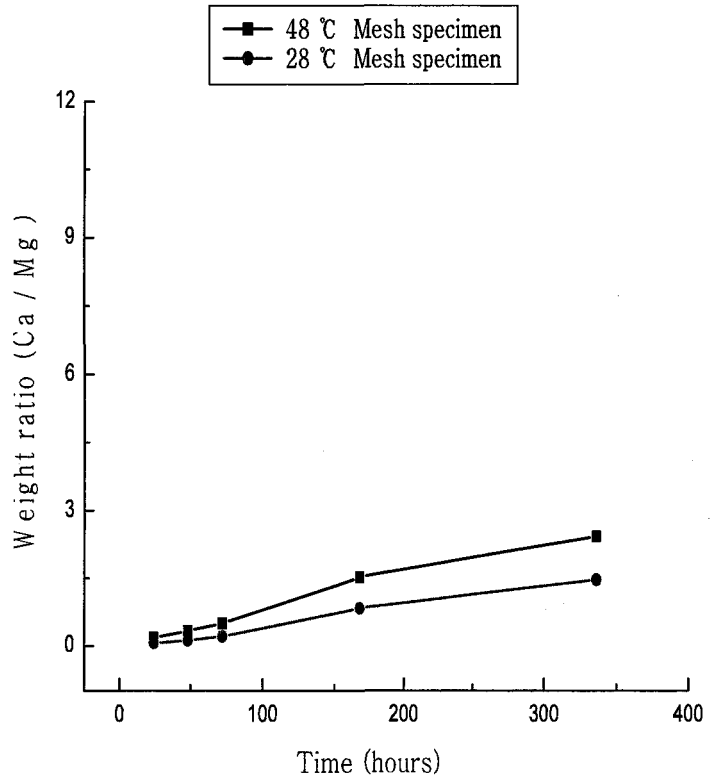


그림 3.79 Mesh 시험편의 전착 코팅막의 Ca/Mg성분비 변화량 분석

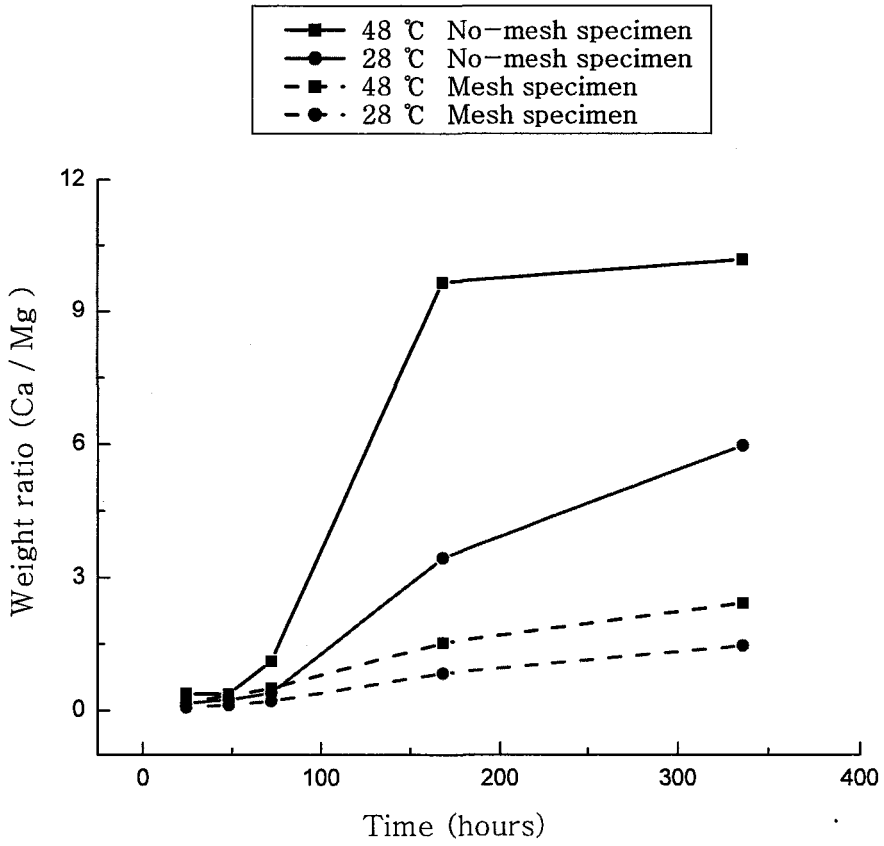


그림 3.80 Mesh & No-Mesh 시험편의 전착 코팅막 Ca/Mg성분비 변화량 비교

(3) 전착 코팅막의 몰포로지 관찰

몰포로지 사진을 관찰해 보면 주로 표면에 돌출되어 있는 Ca 중심의 화합물이 성장하고 있는 부분이 보이고 있다. 전류 밀도에 관계없이 전착 초기에는 $Mg(OH)_2$이 판상으로 넓게 분포한 위에 환상의 $CaCO_3$성분이 석출되고 있으며, 또한 전착시간의 경과와 더불어 $CaCO_3$성분의 핵이 성장 · 발전하여 크기가 커져가는 것을 확인할 수 있다. 또한 4 A/m2의 전류밀도에서는, 168시간 경과 후 $CaCO_3$의 화합물이 전체적으로 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 이것은 전착기간이 길어질수록 전착물의 두께 및 전착량이 증가하여 음극 금속 표면에 피막저항이 커지게 됨으로 인해 기판표면에서는 상대적으로 전류밀도가 낮아져 $Mg(OH)_2$ 화합물보다 Ca 성분의 $CaCO_3$ 화합물이 형성되기 용이한 조건이 되기 때문이라고 생각된다.

특히 5 A/m^2의 경우는 48℃의 5 A/m^2의 조건에서 전착한 경우와 유사하게 전착 초기에는 $Mg(OH)_2$ 화합물이 넓게 분포하고 있음을 확인할 수 있다. 이것은 전착초기에는 상대적으로 전류밀도가 높으므로 음극 금속 표면에서는 전자의 활동이 활발해짐에 따라 해수 중에 용존하고 있는 O_2 및 H_2O성분과 반응하는 용존산소 환원반응($O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$)과 수소발생 반응($2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$)에 의해 OH^-이온이 많이 발생되어 금속표면과 용액계면 사이의 확산층의 pH가 증가하게 된다. 이때 pH가 높아지면 $CaCO_3$보다 $Mg(OH)_2$를 석출하기 용이한 조건이 되기 때문이라고 사료된다. 또한 메쉬를 설치한 시험편에 형성된 전착 코팅막의 몰포로지 사진을 살펴보면 메쉬를 설치하지 않은 시험편과 전체적으로 유사한 경향을 나타내고 있으나, 전착기간 전반에 걸쳐 $Mg(OH)_2$ 화합물이 판상으로 더 넓게 분포하고 있음을 확인할 수 있으며, 상대적으로 $CaCO_3$ 화합물의 생성 · 성장이 억제된 것을 알 수 있다.

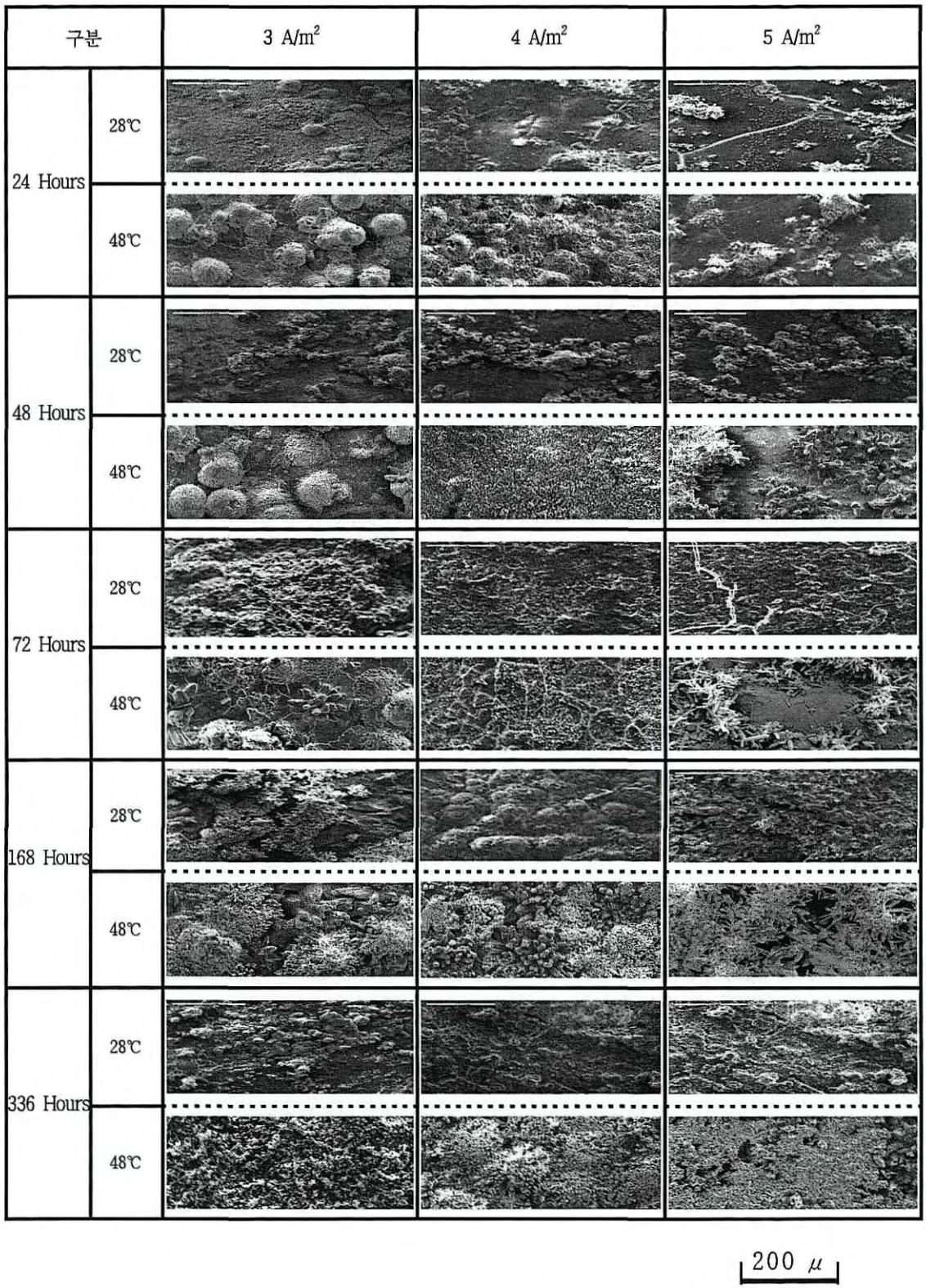


그림 3.81 No-mesh 시험편의 몰포로지 비교분석

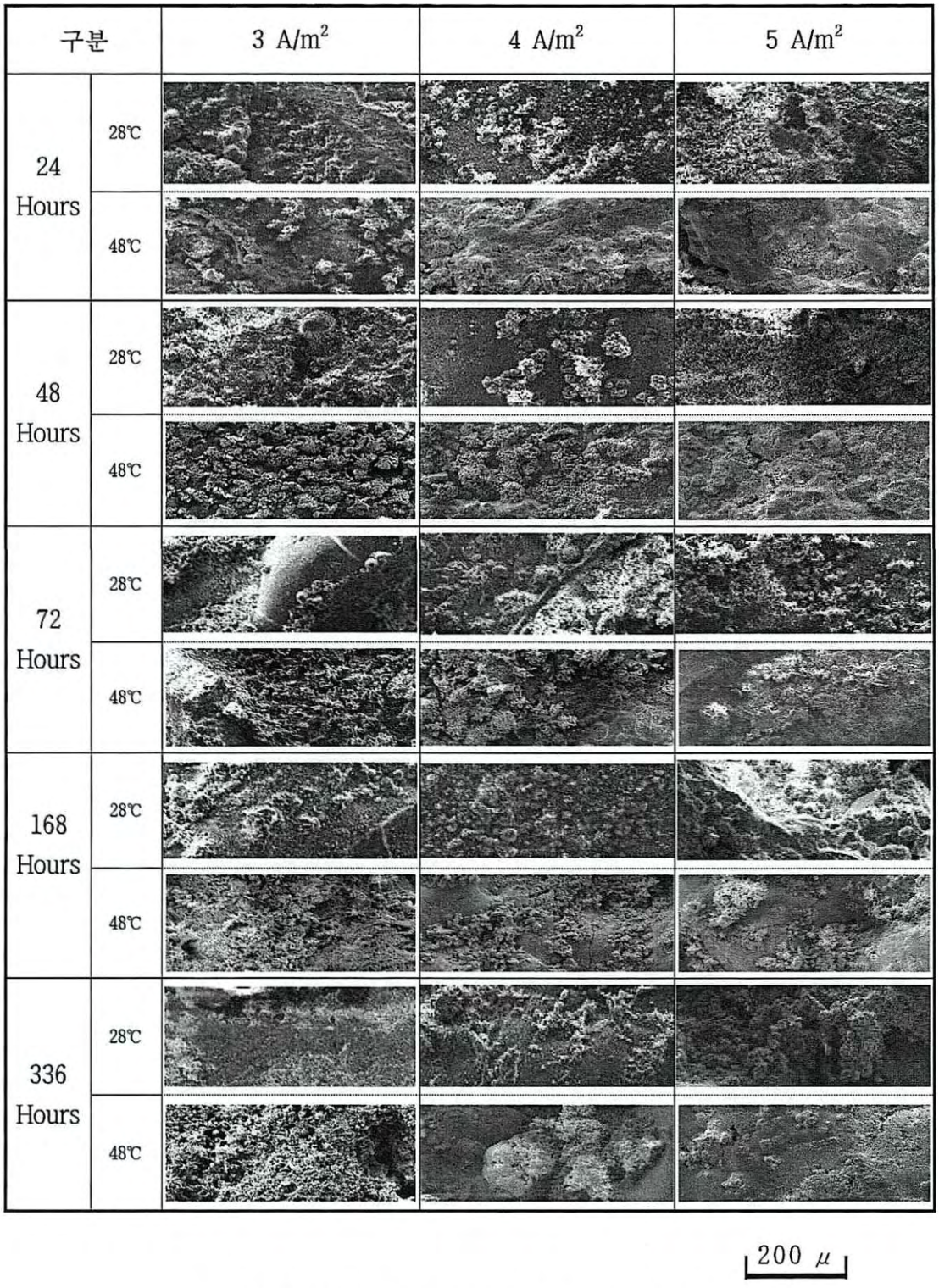


그림 3.82 Mesh 시험편의 몰포로지 비교분석

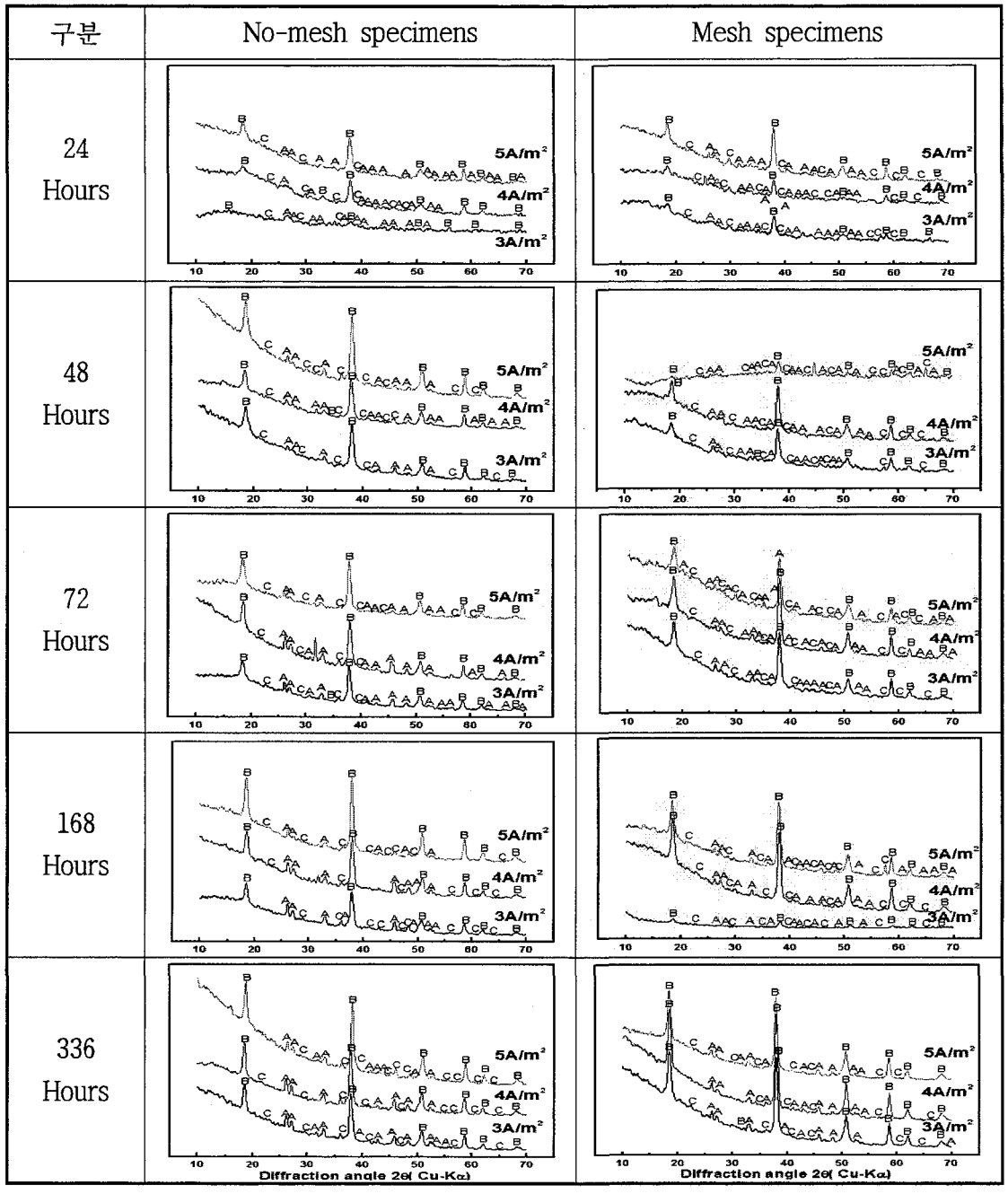
(4) 전착 코팅막의 결정구조 분석

시험편에 메쉬를 설치한 경우와 하지 않은 경우 모두 전류밀도가 증가할수록 $Mg(OH)_2$성분의 Brucite구조는 증가하는 반면에 $CaCO_3$성분의 Aragonite구조의 회절피크는 감소하는 경향을 보여주고 있다. 또한 Mg화합물에 대한 Ca화합물의 회절피크의 상대강도 값은 48℃에서의 XRD분석 결과와 유사함을 알 수 있다.

이러한 경향은, 앞 절의 조성원소분석 및 표면의 몰포로지 관찰 결과에서도 확인하였듯이, 전착초기에는 주로 $Mg(OH)_2$성분의 Brucite 구조와 $CaCO_3$성분의 Calcite 구조 및 Aragonite 구조가 복합적으로 나타나고 있으나, 전착 168시간 경과 이후부터는 표면의 몰포로지 사진에서와 같이 $Mg(OH)_2$의 바탕위에 생성된 $CaCO_3$성분의 화합물이 측면보다는 연직축 방향으로 많이 성장되어 뾰족뾰족한 형태의 꽃 모양 구조를 나타내는 Aragonite 구조가 많이 나타나고 있다. 따라서 $CaCO_3$는 해수중에서 Calcite보다는 주로 Aragonite형태로 형성되어 존재하는 것으로 생각된다.

또한, 28℃ 및 48℃의 온도에서 동일한 전착기간 동안 전류밀도가 높은 시험편일수록 $Mg(OH)_2$성분의 Brucite 구조가 $CaCO_3$성분의 Calcite 구조 및 Aragonite 구조에 비해서 상대적으로 많이 나타나고 있음을 확인 할 수 있다. 이것은 피막의 몰포로지 및 원소조성 분석에서도 확인할 수 있듯이 전류밀도 증가에 따라 Mg 성분은 증가하고 Ca 성분은 감소하는 경향임을 알 수 있다. 즉, 전류밀도 증가에 따라 금속표면과 용액 계면 사이의 확산층에는 OH^-이온의 활발한 발생으로 인하여 pH가 증가하므로 $CaCO_3$보다는 $Mg(OH)_2$를 석출이 용이하게 되기 때문으로 사료 된다.

따라서, 온도변화에 따른 XRD 회절 강도값은 동일한 전착기간에 있어서 온도가 높을수록 꽃모양의 Aragonite구조의 $CaCO_3$화합물이 낮은 온도에 비해 많이 형성되는 것을 확인할 수 있다. 반면에 온도가 낮을수록 판상 형태의 Brucite 구조의 $Mg(OH)_2$화합물이 상대적으로 많이 생성되며, 28℃ 및 48℃ 모두 동일한 전착기간에 있어서 전류밀도가 높을수록 금속표면과 용액 계면 사이의 확산층에서는 OH^-이온의 활발한 발생으로 인하여 pH가 증가하므로, 이 때 발생한 OH^-이온은 해수 중에 용존하고 있는 Mg^{2+}이온과 결합하여 $Mg(OH)_2$ 성분의 Brucite 구조가 많이 나타나고 있다.



A : Aragonite　　B : Brucite　　C : Calcite

그림 3.83 Mesh 및 No-Mesh 시험편의 결정구조 비교분석

라. 결과요약

(1) 전착물의 석출량은 온도가 높아짐에 따라 전착기간 전반에 걸쳐 전착량이 증가하는 경향을 나타냈으며, 28℃ 및 48℃ 모두에서 전류밀도의 증가에 따라 시편에 형성된 전착물의 석출량은 메쉬 설치 유무에 관계없이 전체적으로 증가하였다.

(2) 전착시간의 경과에 따라 온도가 높을수록 Mg성분은 낮은 온도 조건에 비해 상대적으로 감소하는 반면 Ca성분은 점차 증가하였다. 즉, 용액의 온도가 높을수록 전착코팅막이 초기에는 판상의 $Mg(OH)_2$ 화합물 형성이 다소 지연되는 경향이 있으며, 전착시간이 증가됨에 따라 꽃모양 형태인 Aragonite 구조의 $CaCO_3$ 화합물이 활성적으로 많이 생성되었다. 또한, 각각의 온도 조건에서 전착한 코팅막의 결정구조 분석 결과, 판상 모양의 Brucite구조에 대한 꽃모양의 Aragonite구조 비율이 온도가 높을수록 전착기간 전반에 걸쳐 증가하는 것을 확인 하였다.

(3) 전류밀도가 높은 5 A/m^2의 경우는 동일한 전착기간 동안 온도에 관계없이 3 A/m^2 및 4 A/m^2에 비해 $CaCO_3$보다 $Mg(OH)_2$ 화합물이 많이 형성되는 경향을 나타냈다. 이것은 전류밀도의 증가와 더불어 금속과 용액의 계면사이에 상대적으로 많이 발생하게 된 OH^- 이온이 용액중의 Mg^{2+}이온과 우선적으로 결합하였기 때문이라고 사료된다.

(4) Mg에 대한 Ca의 성분비는 전착기간 전반에 걸쳐 온도가 높은 48℃에서 증가하였으며, 또한 전착물의 부착성 향상을 위해 강 메쉬를 설치한 시험편의 경우에도 Ca에 대한 Mg의 성분비는 같은 전착시간 경과에 대하여 온도가 높을수록 Mg성분에 대한 Ca성분의 함량 비가 상대적으로 증가하였다. 이것은 온도가 높을수록 $Mg(OH)_2$의 용해도가 증가하여, $Mg(OH)_2$화합물의 형성이 다소 지연되는 반면 $CaCO_3$화합물은 용이하게 형성되기 때문이라고 생각된다.

(5) 이상의 연구 결과로부터 철근에 전착 코팅 적용 시 우수한 밀착력을 얻기 위해서 코팅막 형성 시 가장 먼저 형성이 되는 $Mg(OH)_2$ 화합물을 우선적으로 치밀하게 형성하여야 함을 알 수 있었다. 또한 철근 표면의 경우 메쉬설치 시험편과 같이 표면돌기로 인해 동일한 결과를 얻을 수 있을 것으로 사료되며 이상의 결과로부터 얻은 조건을 바탕으로 $Mg(OH)_2$ 중심의 화합물을 얻기 위한 최적 조건에 관한 정보를 얻을 수 있었다.

2. 우수한 밀착력 및 내구성, 내식성을 갖는 해수전착 코팅막 개발

가. 실험방법

(1) 시험편

SPCC(냉간압연강판)

(2) 해수 전착용 시험편 제작

(가) 5cm × 7cm로 절단 후 통전용 구리선 연결

(나) 시험편의 한쪽 면을 35cm^2 의 넓이로 노출, 그 외에 표면은 Insulation Tape로 절연

(다) 전처리 : 15 %의 H_2SO_4용액 중 10분간 침지시켜 밀 스케일(mill scale) 및 녹제거

(라) 수세 : 표면 전처리 성분 제거

(마) 건조 완료

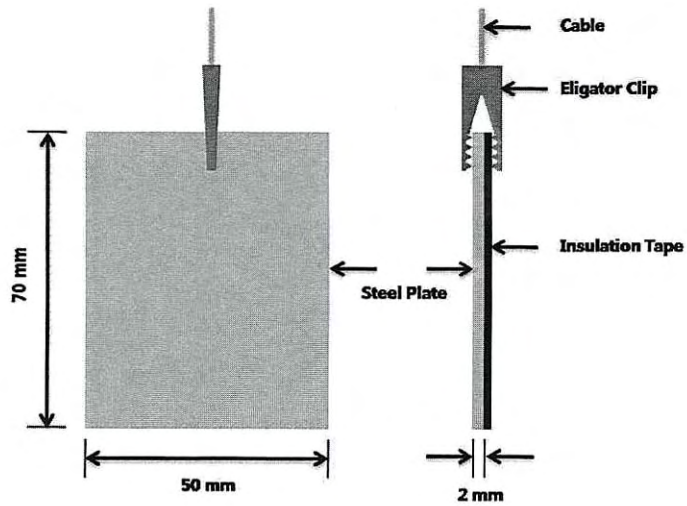


그림 3.84 시험편 모식도

나. 실험조건 및 개념도

(1) 해수전착코팅막의 밀착성 향상을 위하여 양극을 기존 Fe에서 AZ31 및 Zn, Al, Carbon Rod로 실험하였음.

(2) 양극과 시험편과의 갈바닉 전위차에 의하여 상당한 양의 전류가 흐르게 되므로 이를 제어하기 위하여 도선 중간에 가변저항기를 설치하여 전류량을 제어함으로써 수소과전압을 최소로 함.

(3) 전류밀도는 앞절 실험에서 얻어진 자료를 바탕으로 밀착력에 가장영향을 미칠 수 있는 $Mg(OH)_2$의 형성이 용이한 5A/m^{2}로 공급해 주었음.

표 3.27 해수전착 코팅막 실험조건

전류밀도	코팅 시간	코팅 온도	Solution	Anode
5 A/m^2	12 Hour	25℃	Natural seawater	AZ31 Zn Al Carbon Rod

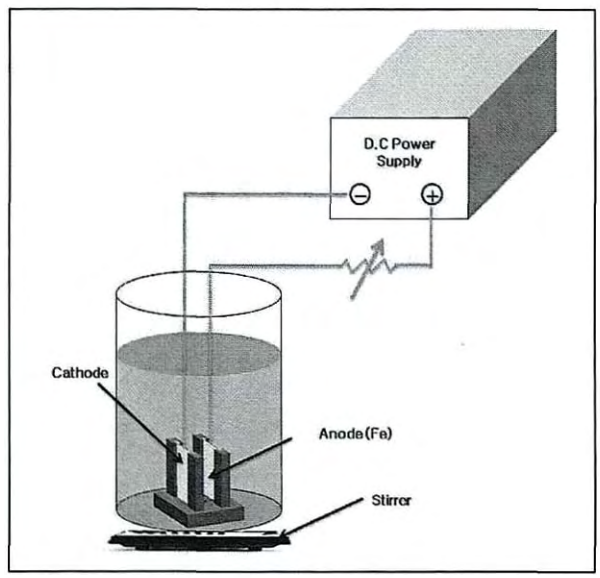


그림 3.85 시험 모식도

다. 실험 결과

(1) 시험편 외관 관찰

<그림 3.86>은 기존 Fe anode 코팅방식에 의해 제작된 코팅막과 본 실험(Mg, Al, Zn, Carbon Rod anode)을 통하여 제작한 시험편과의 비교사진이다. 본 실험을 통하여 제작한 피막을 살펴보면 그 표면이 매우 치밀하고 견고하며 표면조도 역시 균일하여 박리는 전혀 일어나지 않음을 알 수 있다. 또한 기존 Fe Anode를 사용하여 얻은 코팅막의 경우 작은 응력에도 막이 부서지기 쉬웠으나 AZ31 Anode를 사용한 막의 경우는 상당한 응력을 가하여도 박리가 되거나 하는 일은 일어나지 않았다. 코팅막 표면을 인위적으로 날카로운 도구를 사용하여 박리시켜도 도구가 지나간 부분만 박리가 되었으며 다른 부분이 함께 박리되는 경우는 발생하지 않았다. Zn 및 Carbon Rod 그리고 Al을 Anode로 사용하여 전착을 시도한 코팅막의 경우도 치밀하고 균일한 막을 얻을 수 있었는데, 단 Zn Anode를 사용한 코팅막의 경우는 Fe Anode에 비하면 비교적 우수한 밀착력을 갖지만 상당한 응력을 가할시 박리현상이 매우 잘 일어남을 발견하였다.

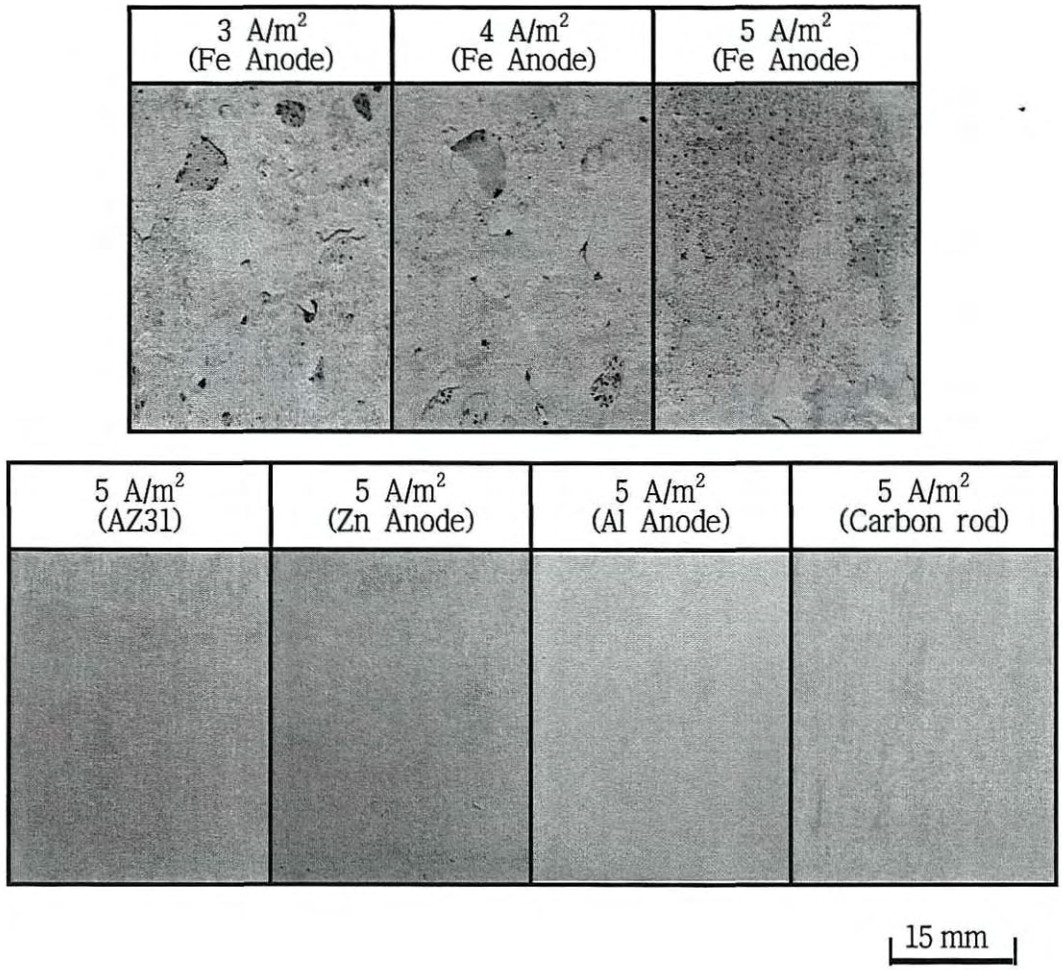


그림 3.86 시험편 외관 관찰 사진

(2) Taping Test에 의한 밀착력 시험

<그림 3.87>는 제작한 해수 전착 코팅막의 밀착력을 알아보기 위하여 가로, 세로 각 2mm의 간격으로 도막을 절단 후 Taping을 실시하고 난 후의 표면 사진이며, <그림 3.88>은 Jis 규격에 나와 있는 Taping Test 등급 판단 기준을 나타낸 표이다.

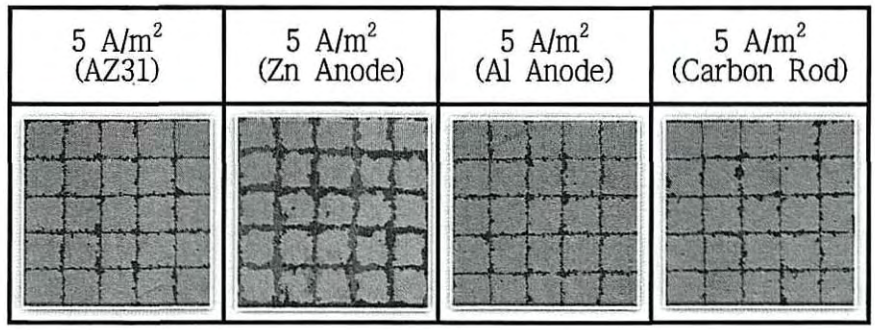


그림 3.87 코팅막의 밀착력 테스트

AZ31 및 Al, Carbon Rod를 사용하여 제작한 막의 경우 대략 등급 1과 2의 중간 정도의 박리율을 보이는 것을 알 수 있다. 대부분의 박리는 도막의 절단과정에서 일어났으며 따라서 막 자체의 밀착력은 매우 양호한 것으로 판단된다. 한편 Zn의 경우 등급 3과 흡사한 박리율을 보이고 있는데 이는 Zn의 낮은 과전압으로 인하여 막의 형성과정에서 Zn이 어느 정도 inhibitor 역할을 함으로써 소지금속과의 밀착력에 영향을 주었기 때문으로 판단된다. 하지만 네 시편 모두 일반적인 음극방식에 의해 생성되는 전착 코팅막의 밀착력과는 비교도 할 수 없을 정도의 밀착력을 나타내고 있음을 알 수 있다.

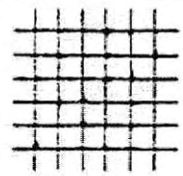
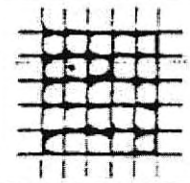
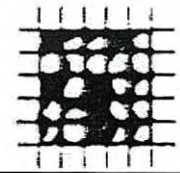
0	1	2
0% 박리	5% 박리	5~15% 박리
-		
3	4	5
15~35% 박리	35~65% 박리	65% 이상 박리
		1~4 조건으로 판단 불가능한 모든 시편

그림 3.88 JIS 기준에 의한 밀착력 등급

(3) 표면 Morphology 관찰 및 성분분석

<그림 3.89>은 AZ31 마그네슘 합금을 사용하여 제작한 코팅막의 시간에 따른 표면 Morphology를 나타낸 Fe-SEM 사진이다. 표면에 매우 치밀한 판상구조가 형성되어 있음을 볼 수 있으며 이들 판상구조 위에 구형의 화합물이 코팅시간의 증가와 함께 다량 만들어지고 있음을 알 수 있다. 3시간과 6시간의 SEM 이미지를 살펴보면 하나의 핵에서 성장한 듯한 판상 구조들이 시간의 지남에 따라 점점 작아지고 있음을 볼 수 있으며 12시간이 지나서는 판과 판사이의 틈이 거의 없이 하나의 완전한 막으로 성장한 모습을 보이고 있다. 판상구조와 구형화합물의 성분 분석 결과 이들 모두 $Mg(OH)_2$ 임을 확인 하였는데 결국 구형 화합물이 성장하여 이웃 한 화합물과 결합함으로써 새로운 판상구조를 만들고 시간이 지남에 따라 빈틈을 메우면서 하나의 완전한 막으로 성장하는 것으로 사료된다. <그림 3.90>는 이들 Morphology를 2천배, 5천배, 10000배 확대한 SEM사진을 이며 <그림 3.91>은 판상구조와 구형화합물의 성분을 EDS로 분석한 결과이다.

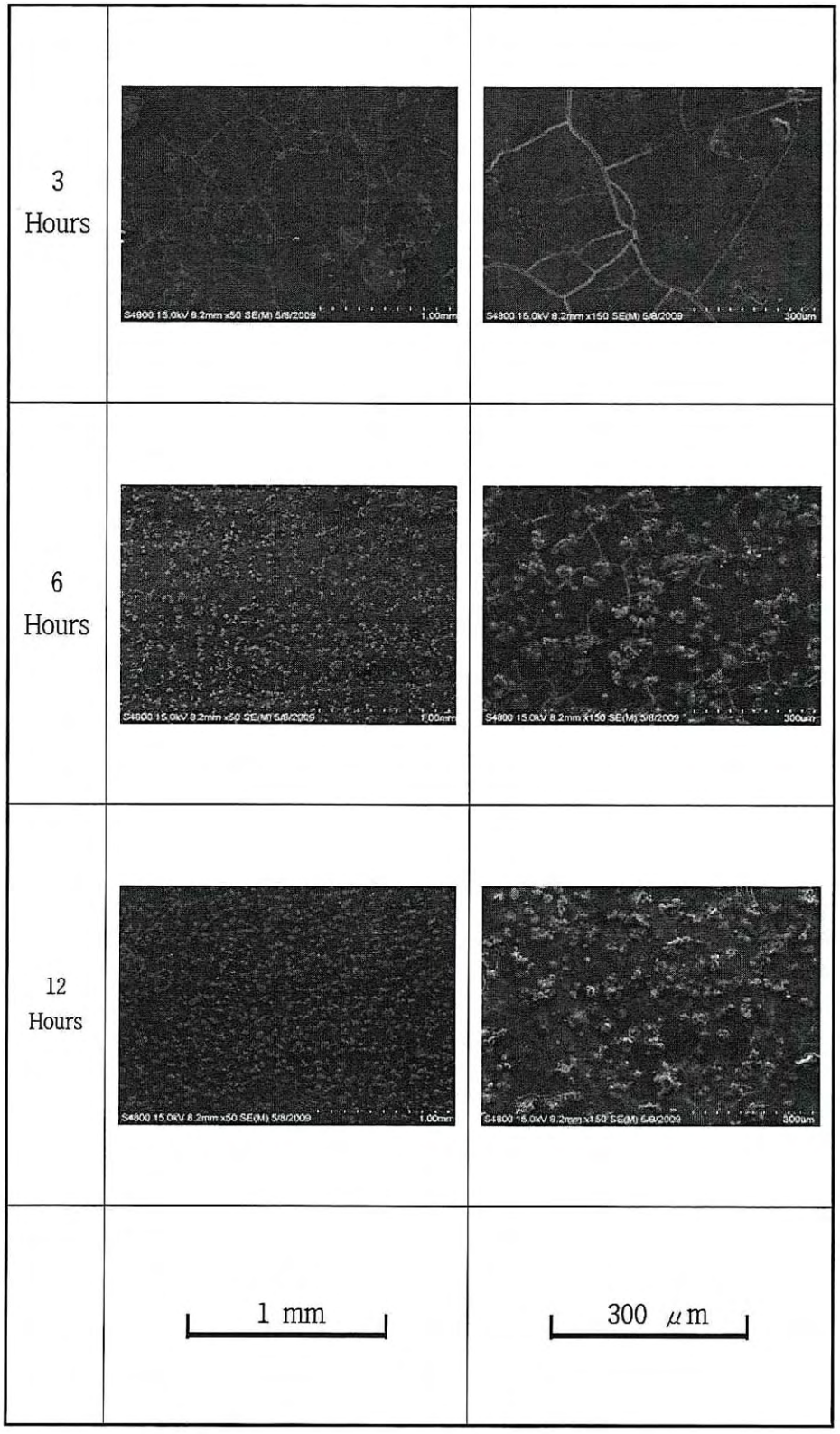


그림 3.89 전착코팅막의 SEM 분석결과-1

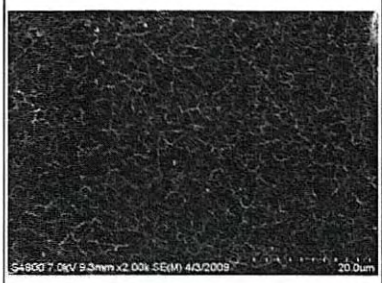
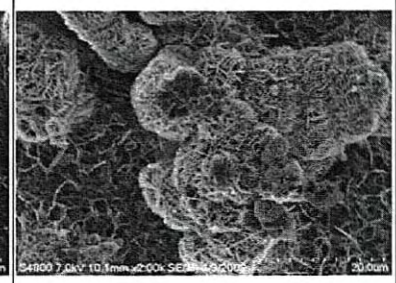
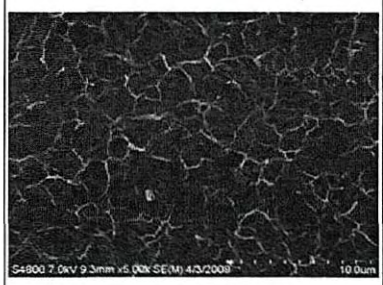
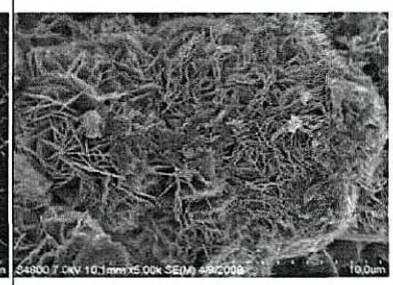
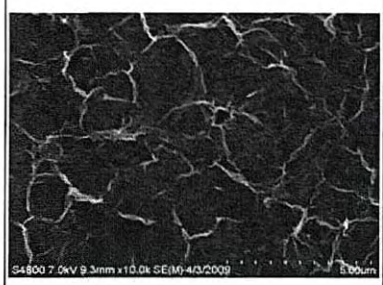
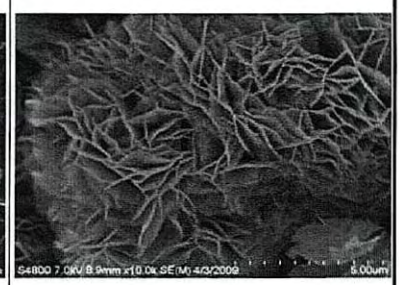
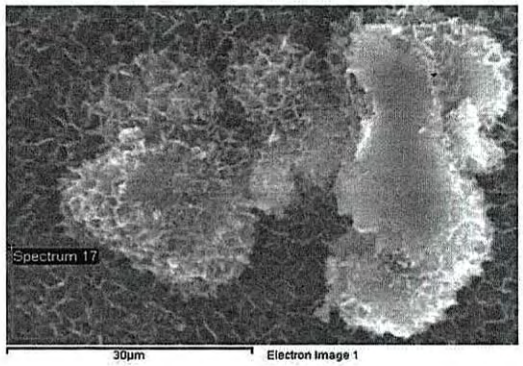
구분	Plate Structure	Sphere Structure
20 μm		
10 μm		
5 μm		

그림 3.90 전착코팅막의 SEM 분석결과-2

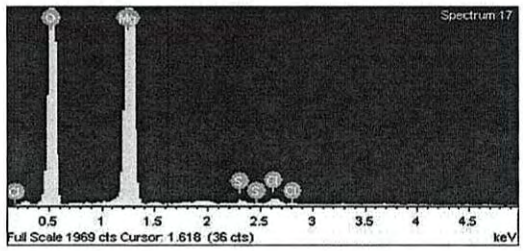


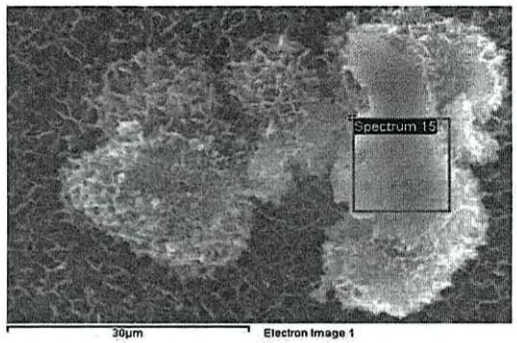
Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 3

Standard:
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM
S FeS2 1-Jun-1999 12:00 AM
Cl KCl 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
O K	57.29	67.30
Mg K	41.34	31.96
S K	0.39	0.23
Cl K	0.98	0.52
Totals	100.00	





Spectrum processing :
Peaks possibly omitted : 1.920, 6.419 keV

Processing option : All elements analyzed (Normalised)
Number of iterations = 3

Standard:
O SiO2 1-Jun-1999 12:00 AM
Mg MgO 1-Jun-1999 12:00 AM
Cl KCl 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	Weight%	Atomic%
O K	58.70	68.51
Mg K	40.34	30.98
Cl K	0.96	0.51
Totals	100.00	

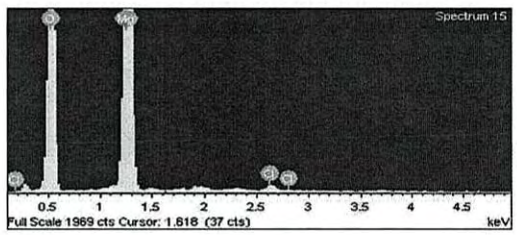


그림 3.91 전착코팅막의 EDS 성분분석결과

(4) XRD에 의한 결정구조 분석

<그림 3.92>는 결정구조를 분석한 X선 회절 패턴그래프로써 AZ31을 사용하여 제작한 코팅막이 기존 방식인 Fe Anode를 사용한 코팅막보다 전체적으로 상대강도가 매우 크게 증가한 것을 볼 수 있다. 즉 Fe Anode로 제작한 코팅막보다 매우 강한 결정배향성을 갖게 된 것이다. 또한 (101)면 이외에 (001)면, (102)면, (110), (111)면의 성장이 매우 크게 증가한 것을 볼 수 있는데 이것은 서론에서 언급하였듯이 해수 중에 $Mg(OH)_2$ 피막의 성장에 영향을 줄 수 있는 낮은 과전압을 갖는 이온(Fe anode의 경우 Fe^{2+} 이온)들이 감소하여 새로운 면방향으로의 성장이 용이해졌기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 뚜렷한 결정 배향성과 새롭게 나타난 면들이 결국 밀착력을 향상시키는 주 원인으로 작용했을 것으로 판단되어진다.

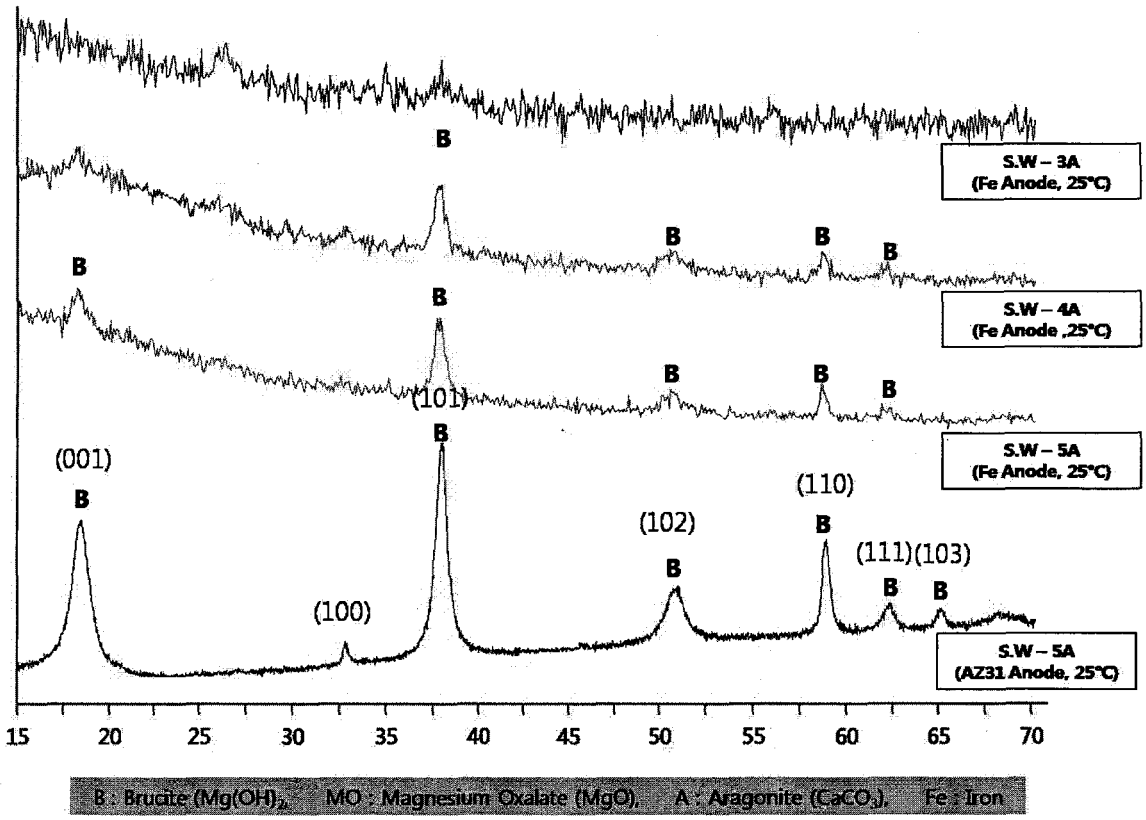


그림 3.92 해수전착코팅막의 X선 회절 패턴 분석

(5) 전기화학적 내식성 평가

<그림 3.93>는 AZ31 마그네슘합금을 양극으로 사용하여 3, 6, 12 시간동안 별로 제작한 코팅막과 모재에 대한 전기화학적 거동을 나타낸 곡선이다. 이들 코팅막과 Fe 모재와의 분극거동을 비교해 보면, 모든 분극 전위에서 부식전류밀도의 값이 현저하게 큰 차이가 나는 것을 볼 수가 있다. 이것은 매우 치밀한 구조의 코팅막이 기판 표면위에 형성됨으로써 기판과 외부환경을 차단하였기 때문으로 생각된다. 특히 코팅막 구성물질의 대부분을 차지 하고 있는 $Mg(OH)_2$화합물은 그 물질의 특성상 중성 및 알카리 환경에서 물에 용해되지 않는 불용성의 성질을 갖고 있기 때문에 막이 쉽게 용해되지 않고 고내식성을 유지하는 것으로 생각된다. 여기서 약 0 V 이상의 귀전위까지 상승 양분극 시켰음에도 불구하고 그 부식전류밀도가 현저히 낮은 수준을 유지하는 것은 막의 내구성이 매우 우수함을 보여준다고 할 수 있다.

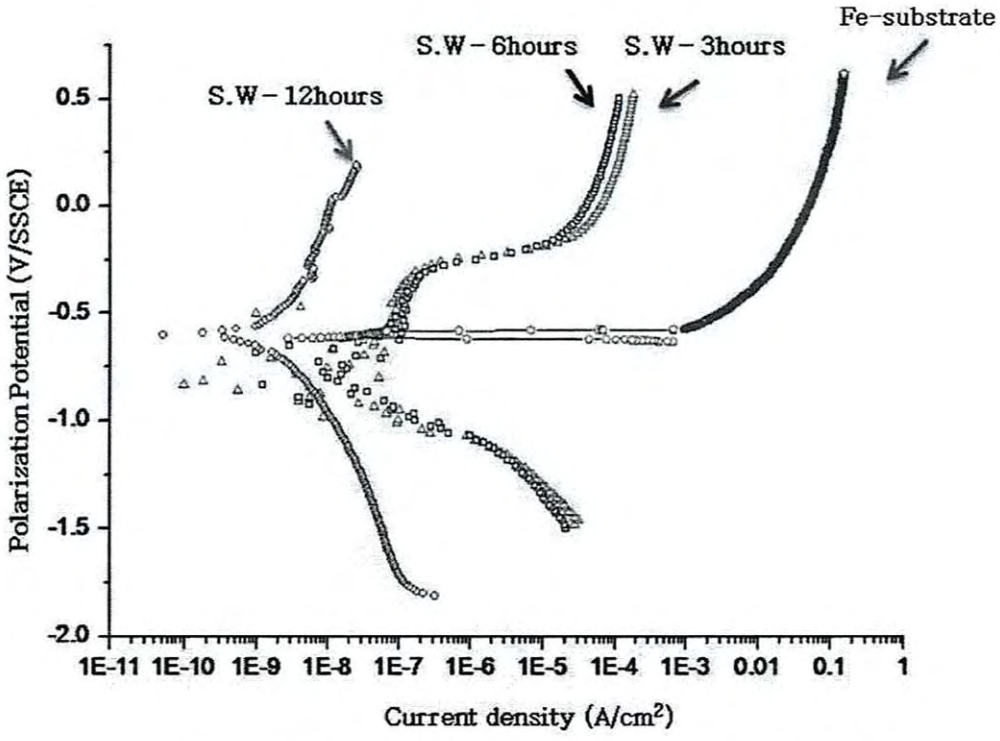


그림 3.93 해수전착코팅막의 전기화학적 양분극 거동

또한 이와 같은 막들에 대한 재현 경향성을 살펴보기 위하여 시험한 정전위 실험결과는 <그림 3.94>과 같다. 실험 방법은 일반적인 3% NaCl 용액의 산화 환원 전위인 0.2V까지 전위를 상승시킨 후 1,200초 동안 유지함으로써 전류밀도의 변화를 살펴보았다. 그 측정 결과에 의하면 본실험에서 제작한 막의 경우는 1,200초가 경과한 후에도 여전히 막의 깨짐이 없이 현저히 낮은 전류밀도수준을 유지하는 것

을 볼 수 있었다.

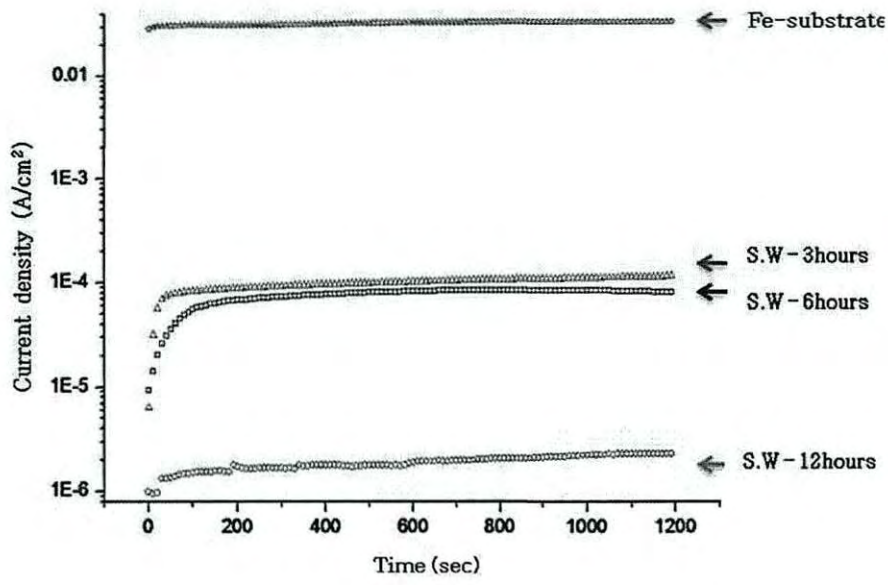


그림 3.94 해수전착코팅막의 정전위 분석 결과

다음으로 본 실험 중 12시간 조건에서 제작한 코팅막의 자연전위거동 변화를 알아보기 위하여 코팅막의 일부를 3 × 3 (cm^2)의 크기로 노출하고, 나머지는 에폭시 수지로 도포한 후 3% NaCl 용액에 침지하여 그 값을 측정하였다. <그림 3.95>에 나타낸 바와 같이 약 35일의 실험기간 동안 부식이 진행되지 않고 -450 ~ -500 mV/SSCE 값을 그대로 유지하는 우수한 내구성을 나타내었다.

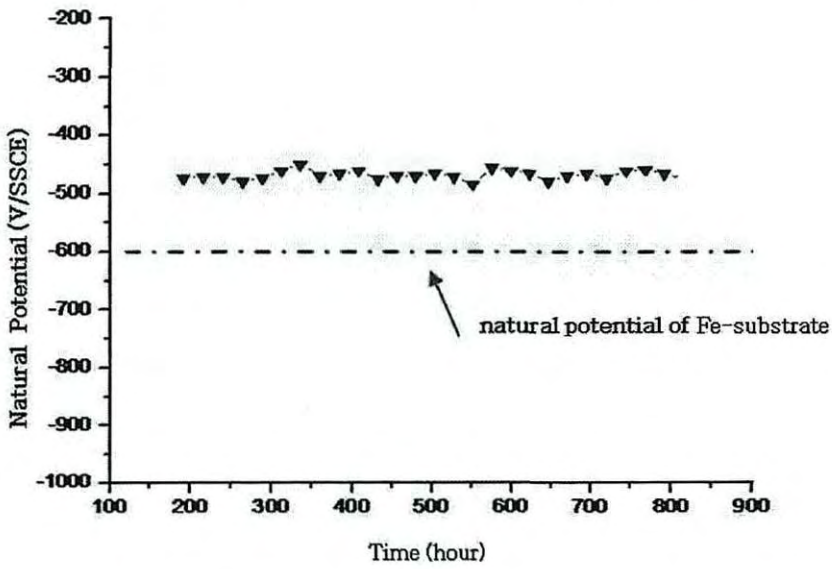


그림 3.95 해수전착코팅막의 자연전위거동

마. 결과 요약

(1) 해수 중 장기간 석출물의 형태로 형성되는 석회질(calcareous deposits)의 상태는 $Mg(OH)_2$ 나 $CaCO_3$ 화합물이 적절한 비율로 혼재 되어 밀착 결합력을 유지하게 된다. 하지만 전착방법에 의해 평평한 판상에 균일한 코팅막으로서 인공적으로 형성 시키려는 경우에는 전착막의 형성과정 특성상 초기에 강기판과의 밀착성을 갖는 $Mg(OH)_2$ 화합물 중심으로 연속 연결 코팅된 피막이 막자체의 껍질박리 발생 억제는 물론 밀착성을 양호하게 하는 것을 알 수 있었다.

(2) 과전압이 낮은 금속을 양극으로 하여 코팅을 진행 할 경우 이들 양극에서 용해되는 이온이 음극표면에서 $Mg(OH)_2$ 화합물과 경쟁적으로 환원석출 됨으로써 수소원자의 면밀도가 높은 면방향으로의 결정성장을 억제하는 것으로 판단된다. 따라서 밀착력이 우수한 해수 전착 코팅막의 제작을 위해서는 양극재료의 선택 시 과전압의 크기 및 pH에 따른 화합물의 열역학적 안정상태 등을 충분히 고려하여 선택-진행해야됨을 알 수 있었다.

(3) 이상의 연구 결과에서 도출한 적정조건에 구조가 매우 치밀하고 튼튼하여 외부 부식환경을 완벽히 차단하는 훌륭한 내식성 해수전착코팅막을 개발할 수 있었다.

(4) 해수전착코팅의 두께는 두껍게 제작된 것일수록 내식성 및 내구성이 용이하나 전착 프로세스 과정에서 코팅화합물로 형성되면서 일정 두께(보통 1500μm)가 되면 그 이상 용이하게 형성되기 어려운 프로세스적 특성(박리/박락 발생 및 부착력저항)을 갖고 있다. 그러나 철근의 내식성 및 내구기능성을 갖기 위한 적정 두께는 다양한 실험과정을 통하여 700-800μm(해수전착 조건 : 5A/m2, 25℃, 7~8시간)라고 판단하였으며, 코팅막 두께 결정 과정에서 고려해야할 인자로써는 해수 중 전착 과정에서 음극전압을 인가한 철근에 대해 상대극인 양극에 마그네슘이나 아연과 같은 양극을 걸어 제작하는 것이 경도가 높은 Ca화합물 보다 경도가 낮고(soft 하고) 밀착성을 양호하게 하는 Mg화합물의 부착을 촉진하게 하므로 코팅막이 취성이 아닌 인성을 가질 수 있는 것으로 판단된다. 따라서 현재의 프로세스 조건상에는 700-800μm가 적정한 것으로 판단되나 Mg양극의 제어를 통해 Ca보다 Mg 화합물의 양을 제어하게 된다면 400μm 정도의 두께로도 충분한 효과를 발휘할 것으로 평가하고 있다.

3. 해수전착코팅 철근 제작을 위한 Pilot Process 개발

가. 초기 Pilot Process

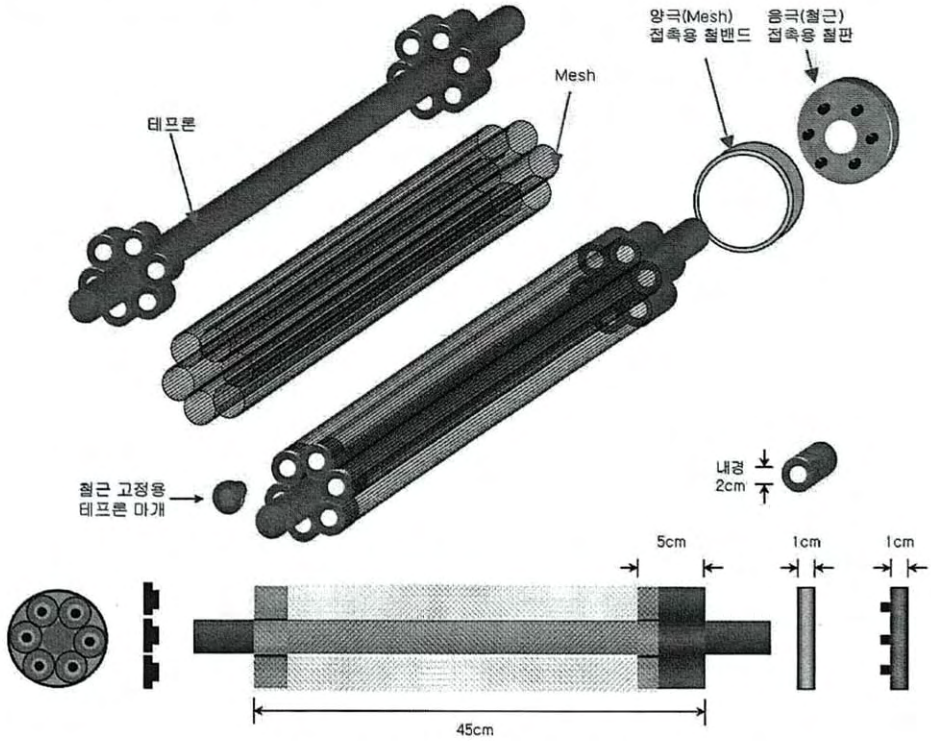


그림 3.96 철근 전착 실험 장치 구성도-1

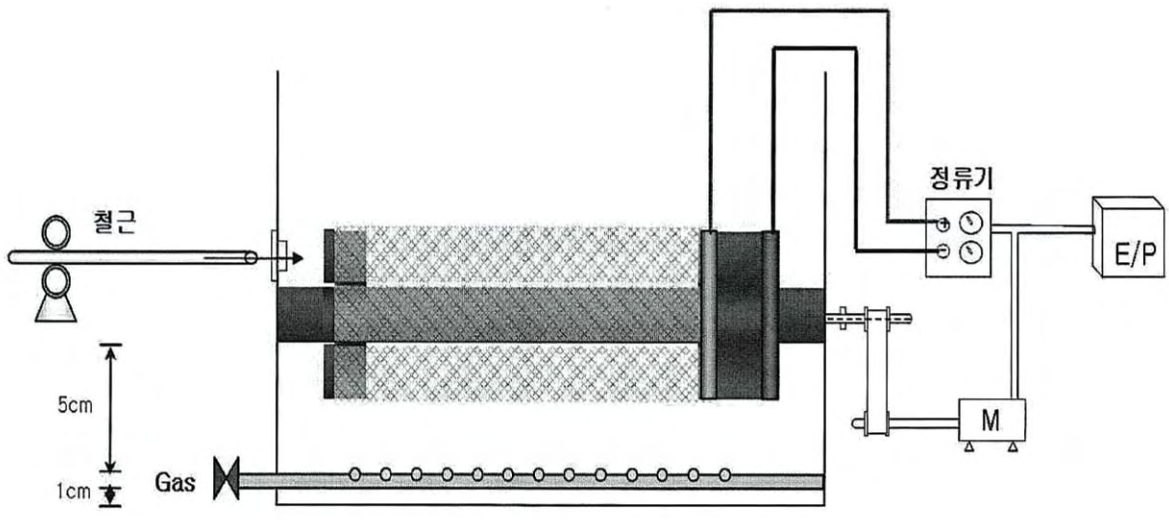


그림 3.97 철근 전착 실험 장치 구성도-2

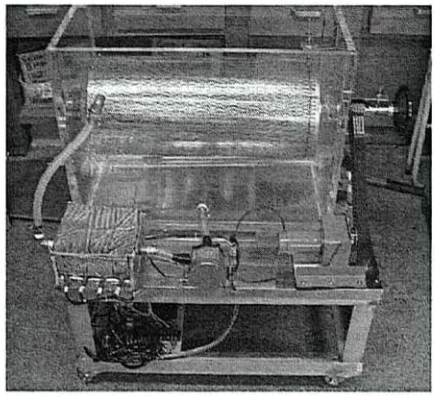
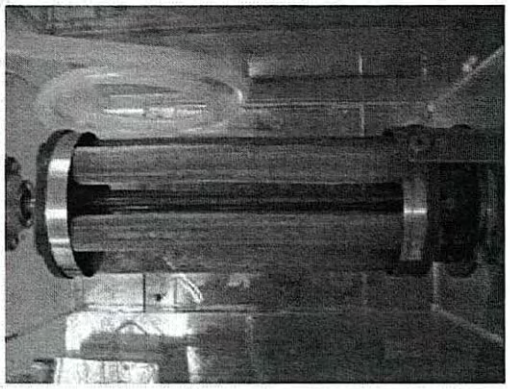
전착 시험 장치	내부 전경
	

그림 3.98 철근 전착 실험 장치

(1) 위와 같은 구성으로 철근의 전착 코팅을 시도하였으나 양극전류 공급에 의한 스테인리스 메쉬의 과다 용해로 인하여 원활한 실험진행이 곤란하였음.

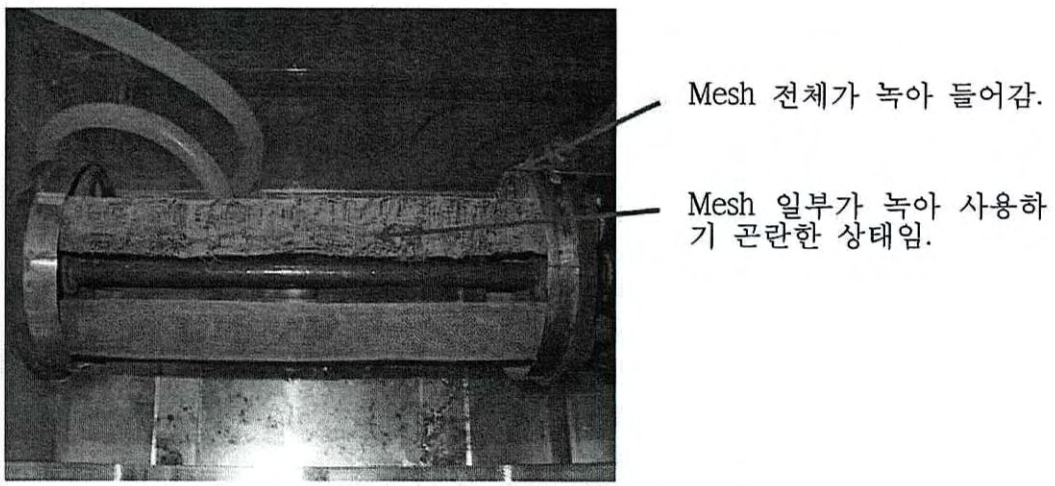


그림 3.99 철근 전착 실험 후의 장치

(2) 상기와 같은 이유로 양극용 전극을 불용성 양극인 탄소봉으로 교체하여 아래와 같은 새로운 실험 장치를 설계 고안함.

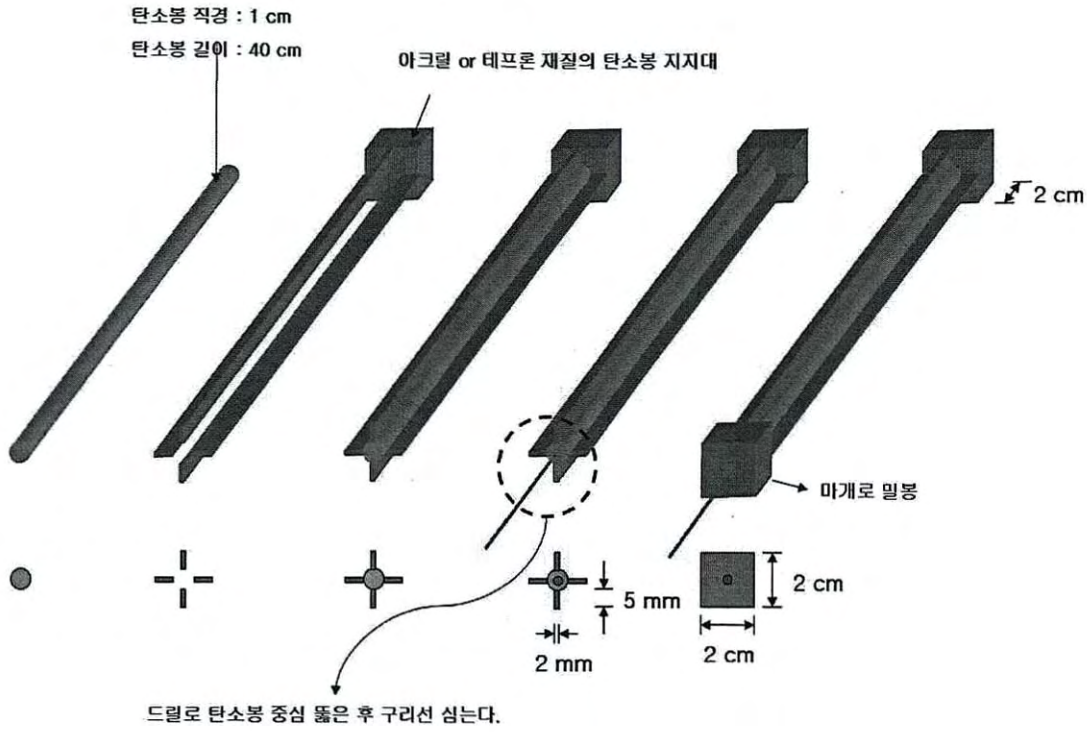


그림 3.100 철근 전착 실험 장치 구성도-3

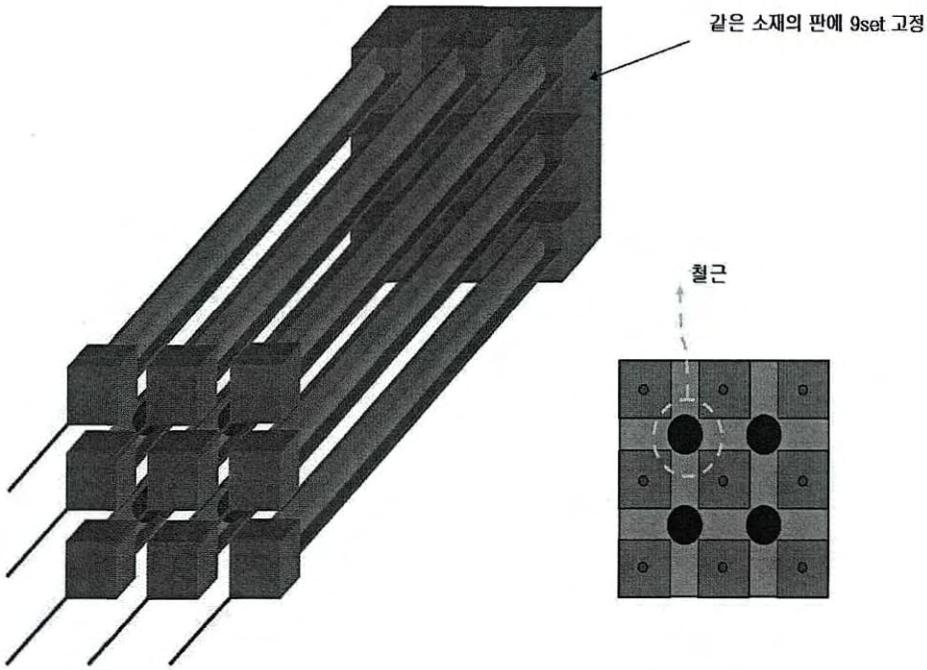


그림 3.101 철근 전착 실험 장치 구성도-4

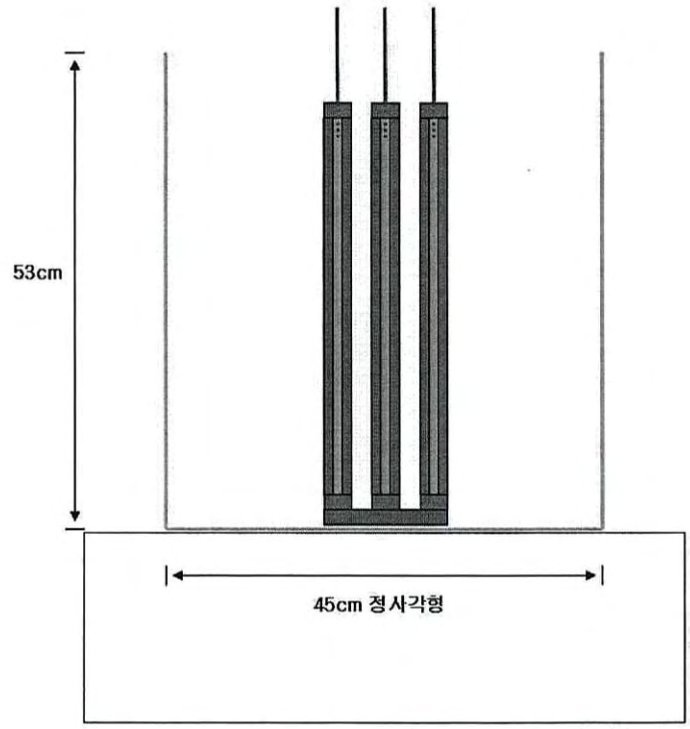


그림 3.102 철근 전착 실험 장치 구성도-5

(3) 상기 장치 제작 전 아래와 같이 임시로 제작하여 코팅 시도함.

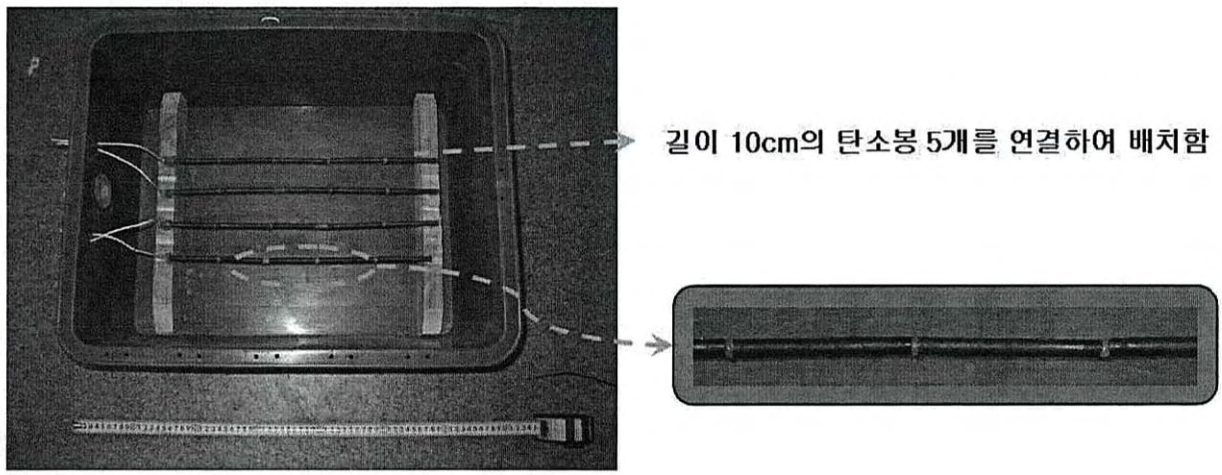


그림 3.103 철근 전착 실험 장치

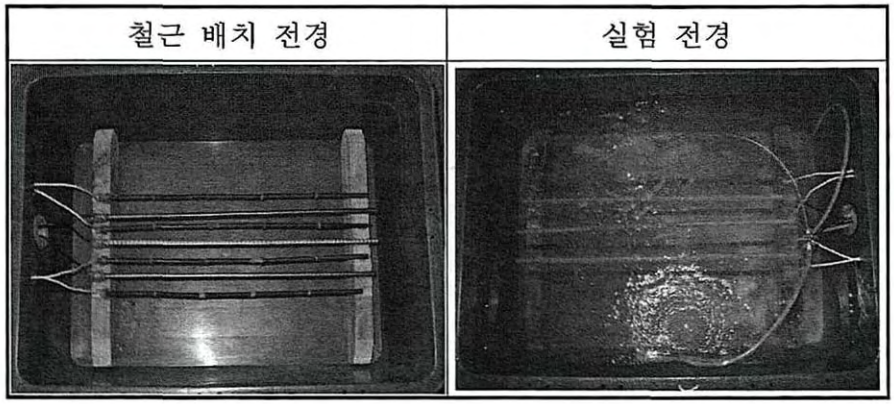


그림 3.104 철근 전착 실험 장치

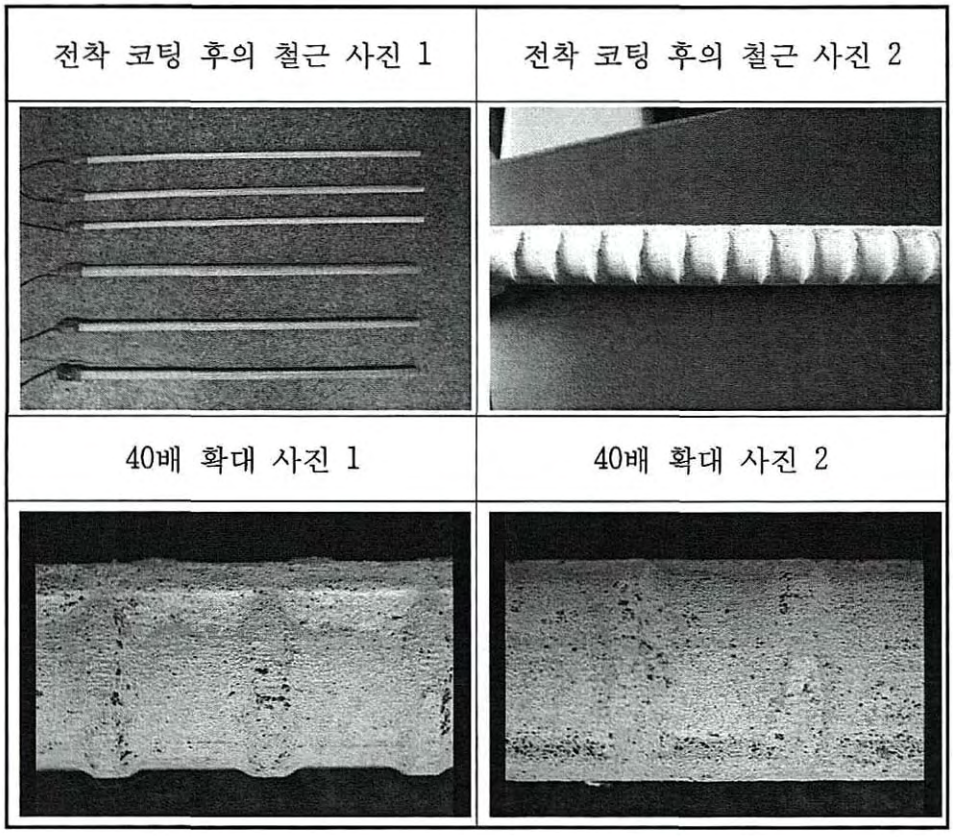
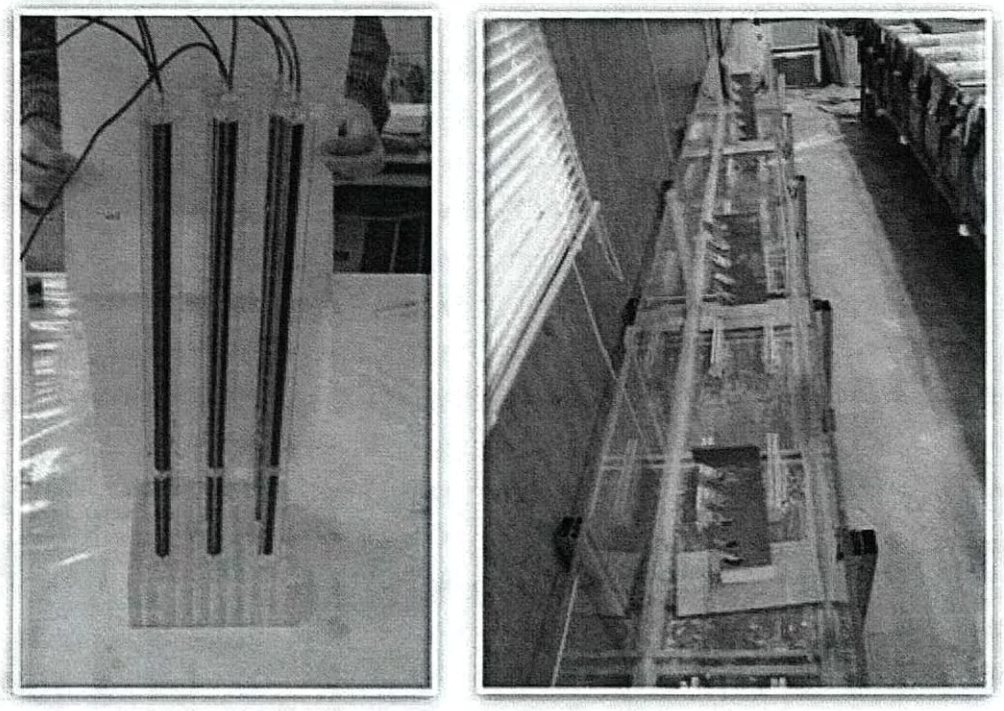


그림 3.105 전착 코팅 후의 철근사진

(4) 임시 실험 장치를 통하여 전착코팅 시도 결과 대체로 원활히 진행되었음.



a) 제작된 탄소봉 양극 코팅 장치　　b) 4M 철근 제작용 수조

그림 3.106 전착 코팅 후의 철근사진

(5) 한편 실험장치 제작 과정 중 탄소봉의 약한 내구성이 문제점으로 지적 됨.
(6) 4M 철근 시범 제작을 통하여 최종 Pilot Process 제작 시 고려하여할 점을 점검함.

나. 최종 Pilot Process 개발

(1) 실험실용 Pilot Process 제작과정에서 도출되었던 여러 가지 문제점을 개선하고, 초기 시험편 실험에서 얻어 진 최적조건을 적용하기 위하여 시험편 실험과 유사한 환경으로 Pilot Process를 개발함

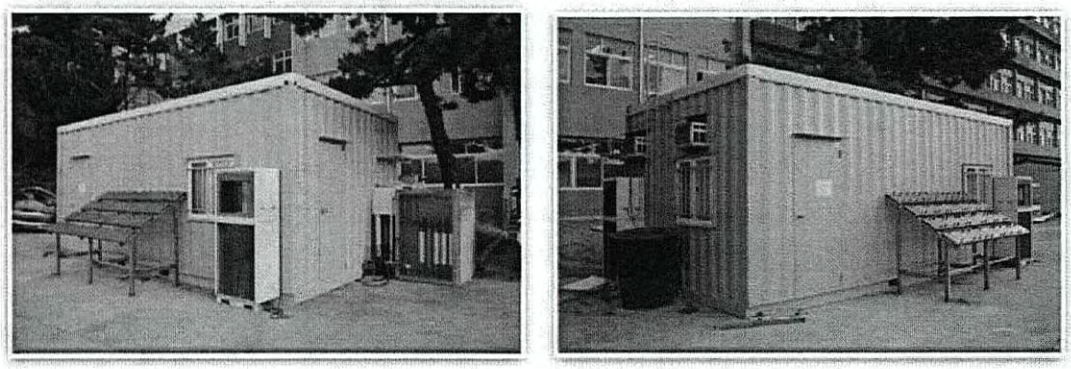


그림 3.107 Pilot Process가 설치된 컨테이너 실험실 외부 전경

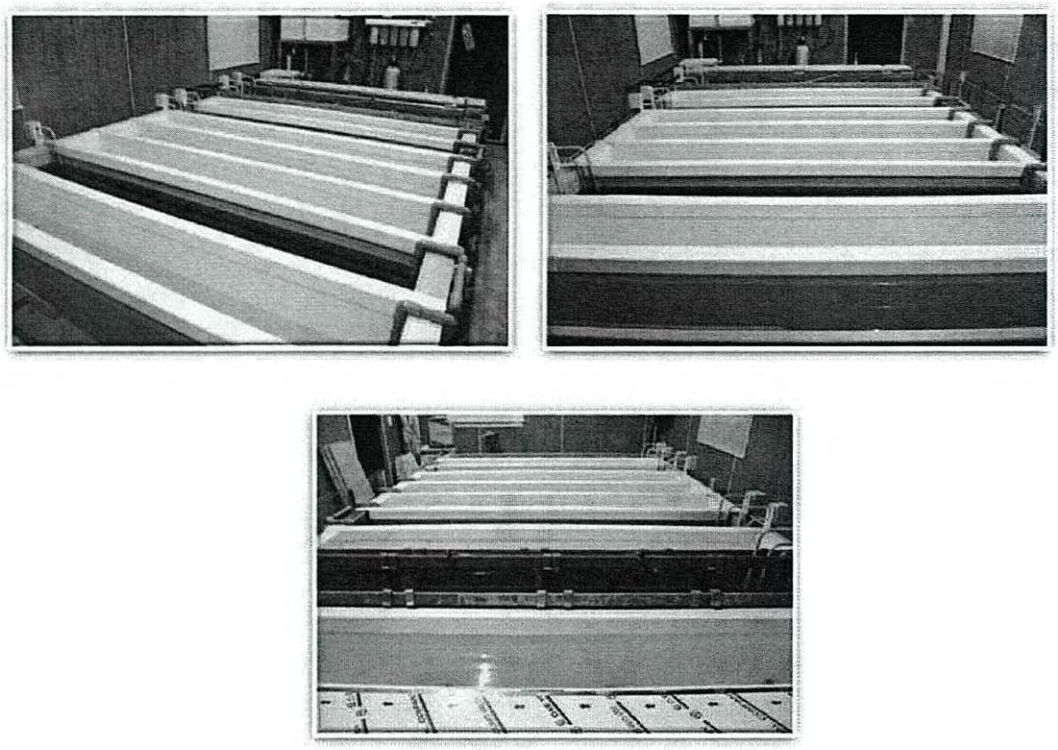
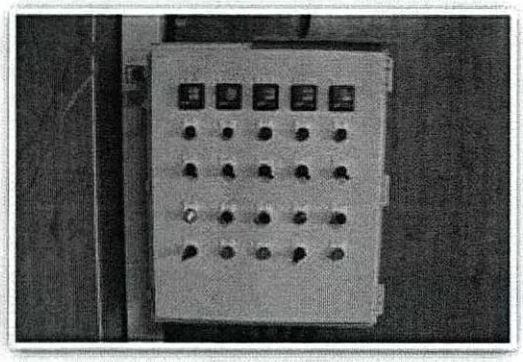


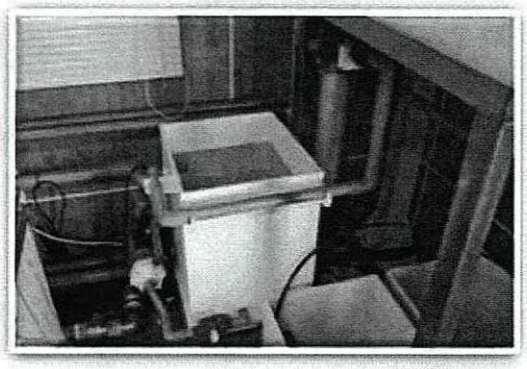
그림 3.108 Pilot Process가 설치된 컨테이너 실험실 내부 전경



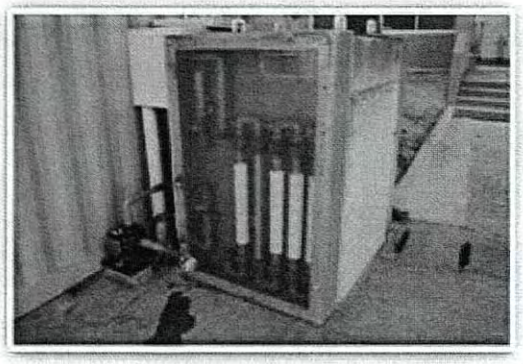
a) Control 박스



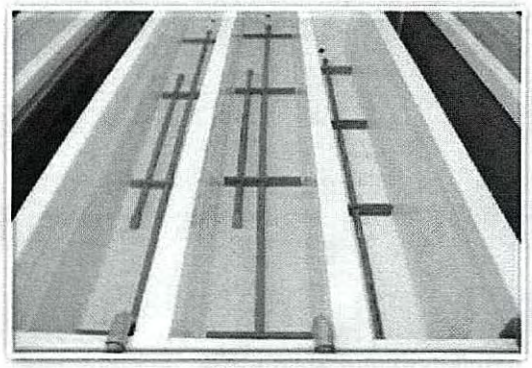
b) 초 순수 제조장치



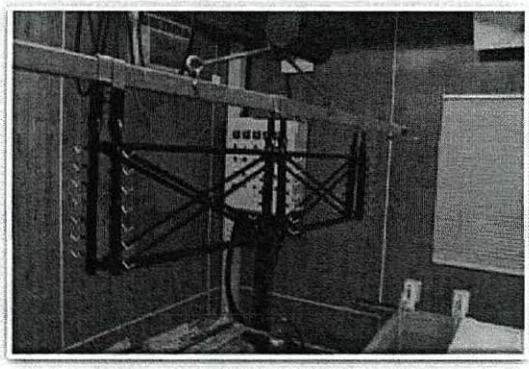
c) 약품 투입 Tank



d) 해수 Filtering 장치



e) Air Blower 장치



f) 철근 코팅용 Jig (7 X 2 =14 EA)

그림 3.109 Pilot Process 부속장치

다. 해수전착코팅 철근 제작방법

해수전착코팅 철근 제작을 위한 제작 과정은 <그림 3.110>에 나타내었으며 각 부분 상세 사진은 <그림 3.111>과, <그림 3.112>와 같다. <표 3.28>은 해수전착코팅 제작 조건이며, 여기서 Anode를 마그네슘합금(AZ31)으로 선정한 이유는 최근 마그네슘합금의 사용량이 증가하면서 그에 따른 폐기물 역시 증가되고 있는 추세이다. 따라서 이들 폐기물역시 양극으로 사용할 수 있음을 보이기 위하여 동일한 재료를 선정하였으며, 또한 코팅과정에 있어 소모되는 마그네슘 이온을 이들 양극으로부터 쉽게 공급해 줄 수 있기 때문에 이들 재료를 양극으로 사용하였다. 마그네슘이외에 아연, 알루미늄 등 과전압이 높은 금속도 Anode로써 사용가능하다.

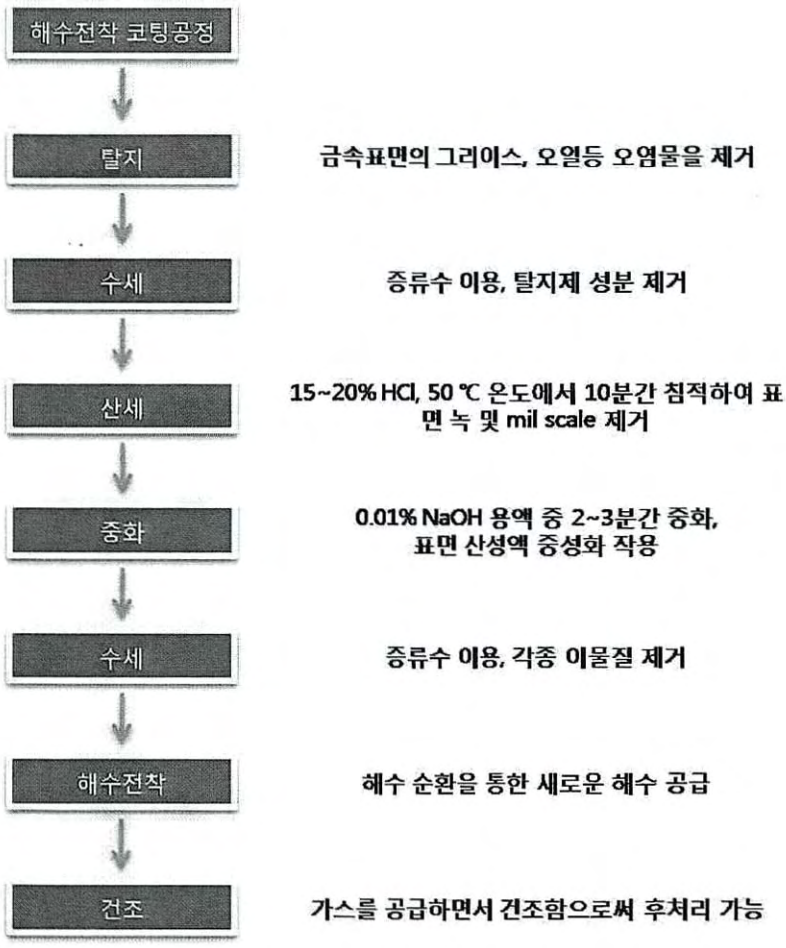
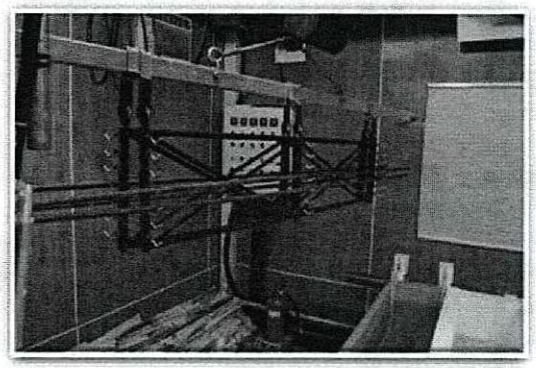


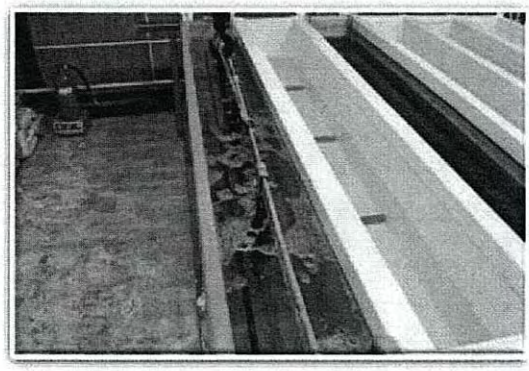
그림 3.110 해수전착 철근 제작 공정

표 3.28 해수전착 코팅 조건

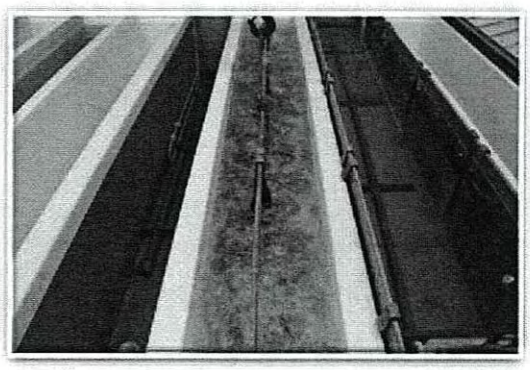
Anode	전류	코팅시간	코팅온도
마그네슘 합금 (AZ31, AZ91등)	5~7 A/m^2	7~10 hours	25℃



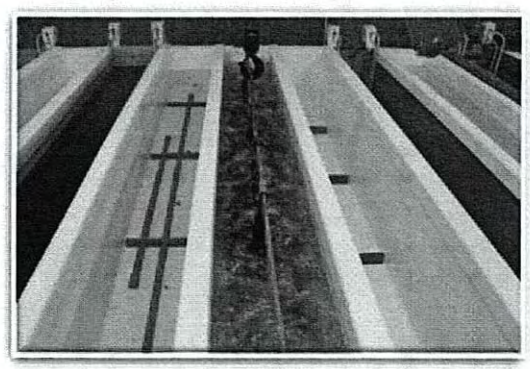
a) JiG에 철근 설치



b) 탈지과정을 통한 표면 유분 등 제거

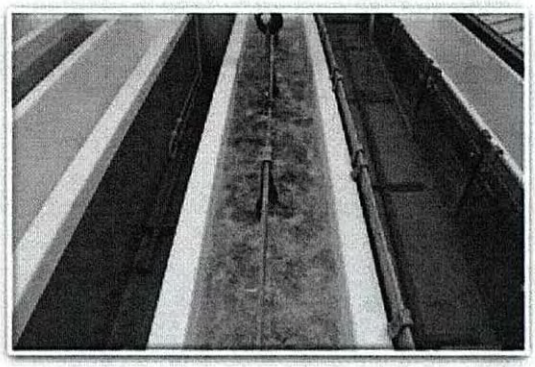


c) 수세

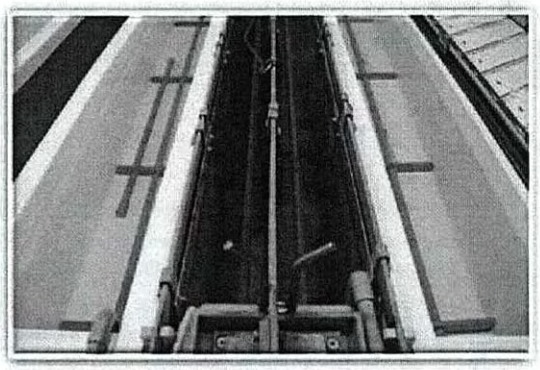


d) 산세

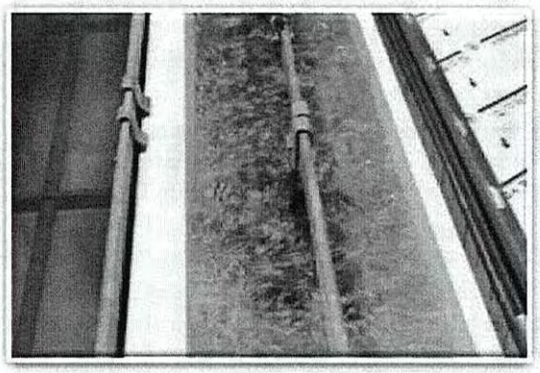
그림 3.111 Pilot Process를 통한 철근 전착 과정-1



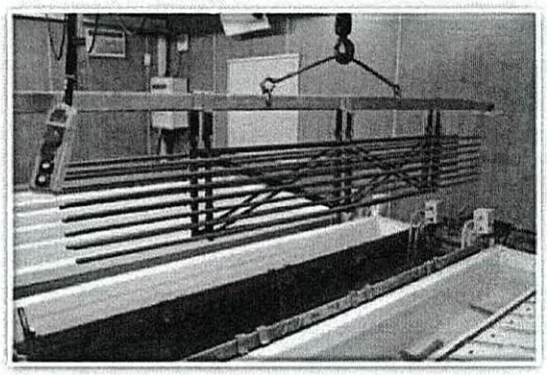
e) 수세



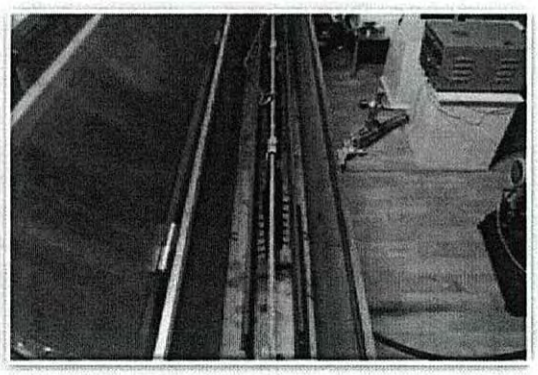
f) 해수 전착

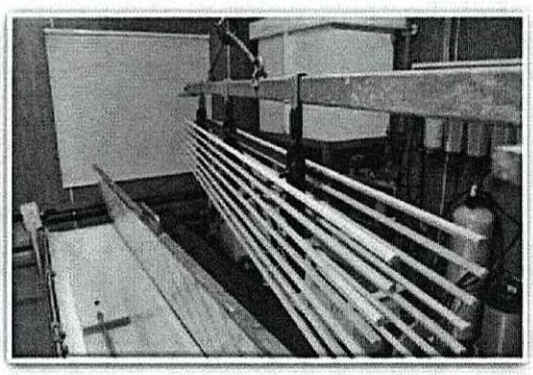


g) 수세를 통한 염분제거



h) 건조 전 표면 검사





i) 건조(CO_2등의 가스건조를 이용한 후처리 가능)　　j) 건조 후

그림 3.112 Pilot Process를 통한 철근 전착 과정-2

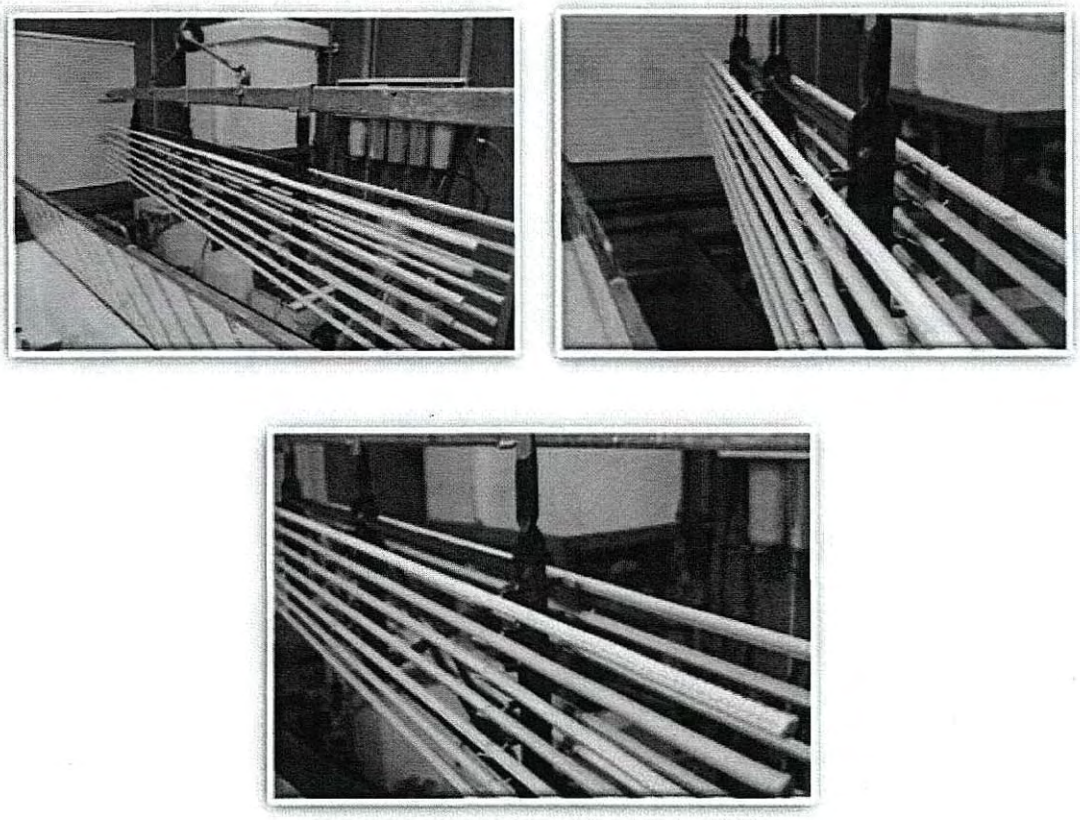


그림 3.113 제작된 해수전착 코팅철근

4. 해수전착코팅 철근의 내부식성능 및 구조성능 실험

가. 실험의 목적

개발된 해수전착코팅 철근을 이용하여 콘크리트내에서의 내부식성과 구조성능을 평가하기 위해 다양한 실험을 수행하였다. 콘크리트내에서의 내부식성을 확인하기 위해 Lollipop 시험체를 제작하여 장기간 부식전위를 측정하였으며, 콘크리트와의 부착성능을 확인하기 위해 해당 시험체를 제작하여 부착성능시험을 수행하였다. 또한 실제 구조물 내부에서의 해수전착코팅철근의 거동을 고찰하기 위해 철근콘크리트 보를 제작하여 실험을 수행하였다.

표 3.29 해수전착코팅 철근의 내부식성 및 구조성능 실험을 위한 시험체 분류

시험체명	평가항목	실험방법	비고
Lollipop Specimen	부식성능	콘크리트 내에서의 부식성	ASTM C 876 자연전위측정
Cube Specimen	부착성능	콘크리트에 대한 부착력	KS D 3629, 부속서 1 인발실험
RC-Beam Specimen	구조성능	단순보의 중앙재하/ 3점지지	하중 및 변위 제어

나. 철근의 인장강도 시험

해수전착코팅 철근에 대한 내부식성능, 부착성능, 구조성능에 대한 실험을 수행하기전 용융아연도금 철근의 인장강도가 변화되는지에 대한 실험을 통해 해수전착과정에서 철근의 인장강도가 변화되는지에 대한 실험을 수행하였다. 철근의 인장강도시험은 항복강도 400MPa 기준 시험체를 사용하였으며, 일반철근(D13)과 해수전착코팅 철근(D13)의 인장강도를 비교 평가하였다.

<표 3.30>에 의하면 해수전착으로 코팅된 D10철근의 항복강도가 일반철근에 비해 3% 이내로 증가하였으며, 본 시험결과로부터 일반철근 표면에 해수가 전착되어 코팅막을 형성하는 경우 Necking지연 현상으로 항복강도가 동등이상으로 유지됨을 알 수 있다.

표 3.30 일반철근(D13) 및 해수전착 코팅 철근(D13)의 인장강도 측정 결과

구분	최대하중 (N)	항복하중 (N)	항복강도 (MPa)	비고
일반철근	76,770	60,960	481.1	
해수전착 코팅 철근	78,900	62,910	496,5	3%증가

다. 부식성능평가

(1) 실험개요

본 실험에서는 상기 개발된 용융도금 처리된 철근을 삽입한 콘크리트시편과 일반 철근을 삽입한 콘크리트시편에 대한 촉진부식시험을 실시하여, 콘크리트내 철근의 부식을 유발하여 내부식성 성능에 대한 상대비교를 위해 촉진부식시험시 전기부식이 아닌 촉진염해분무시험을 실시한다. 촉진염해분무시험의 실험환경은 건습주기 12hr, 10%의 NaCl 용액, 온도는 40℃로 설정한다.

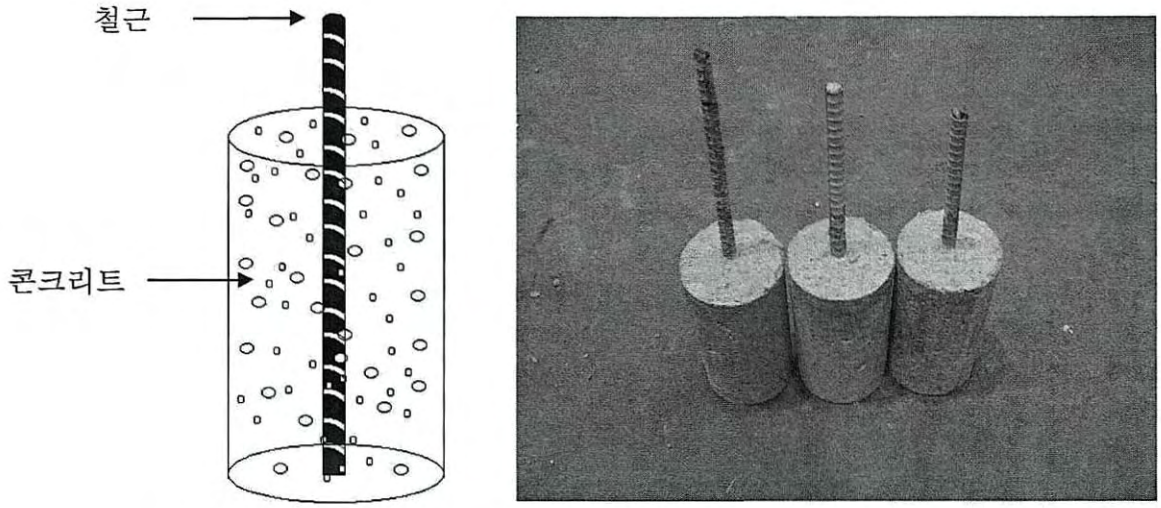


그림 3.114 부식성능 평가를 위한 공시체 제작(Lollipop specimen)

(2) 부식평가(Half Cell Potential)

Half Cell Potential 측정의 원리는 철근콘크리트내의 철근과 콘크리트가 구성하는 전기회로를 이용하여 철근에 대한 부식활성도(Corrosion Activity)를 평가하는 것이다. 이 방법은 콘크리트의 재령, 크기, 피복두께 및 철근의 크기 등에 상관없이 구조물에 적용할 수 있는 방법이다. 다음 <그림 3.115>은 콘크리트내 철근에 의해 형성된 매크로셀의 전류흐름을 나타낸 것이다.

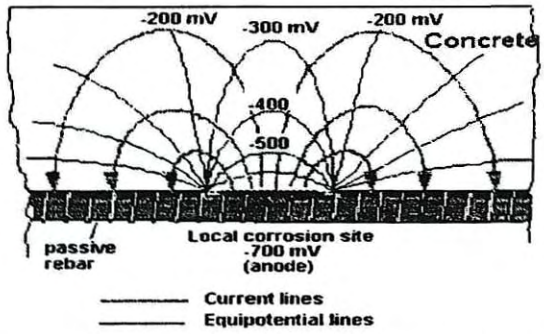


그림 3.115 철근콘크리트내 철근부식에 의해 형성된 전류흐름의 개요도

일반적으로 Half Cell Potential의 측정방법은 ASTM C 876-99의 표준화된 방법을 사용하게 되는데, 여기서 사용되는 반전지는 구리-황산구리 반전지이며, 황산구리 포화용액내에 구리막대를 결합한 형태로 사용하게된다. <그림 3.116>은 ASTM에서 제시하는 구리-황산구리 반전위 전기회로의 개요도이다.

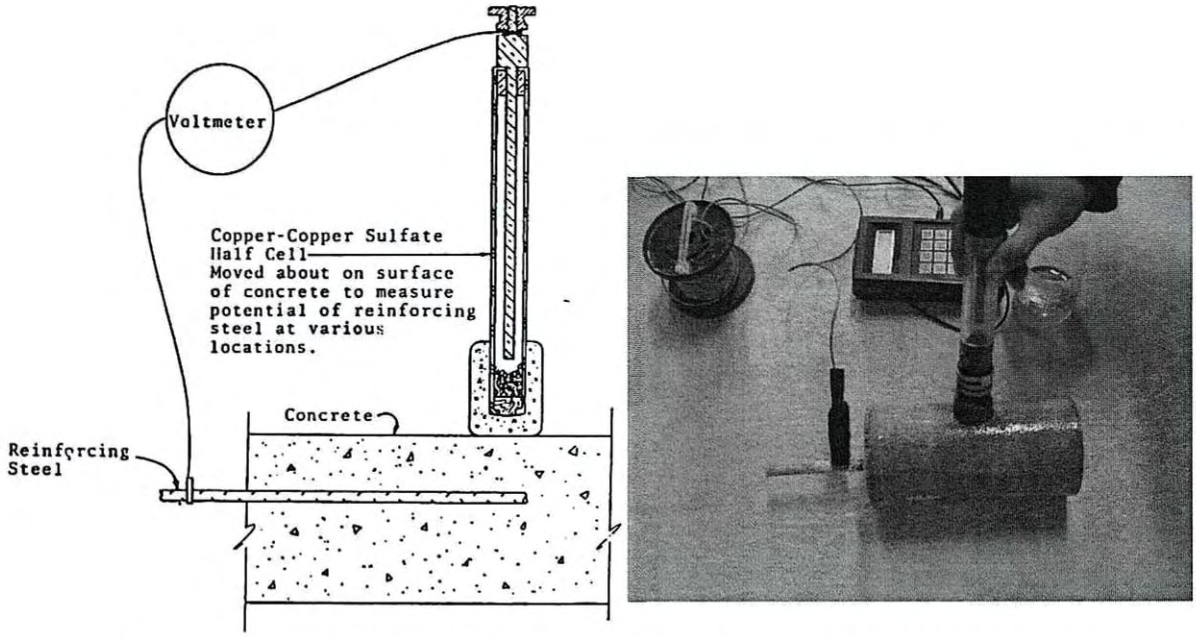


그림 3.116 Copper-Copper Sulfate Half Cell Circuitry(ASTM C 876-99)

<그림 3.116>의 Voltmeter를 통해 구한 Half Cell Potential값은 음의 값을 가지며, V나 mV 단위로 나타낸다. 실제 철근 콘크리트 구조물의 부식상태를 조사하기 위해 Half Cell Potential Voltmeter를 통해 측정된 데이터는 등전위도를 이용하여 부식부위를 나타내거나, 누적빈도표를 이용하여 부식부위의 크기를 표시하게 된다.

부식정도의 평가는 철근콘크리트 구조물에서 측정한 Half Cell Potential 값의 범위를 이용하여 간접적으로 이루어진다. Half Cell Potential 측정값에 영향을 미치는 인자는 콘크리트내 염분함유량, 중성화 깊이, 부식의 진행속도, 표면의 습윤상태 및 온도 등이 있다. 측정값은 측정시 앞서 언급한 여러 가지 영향인자에 의해 결정되는 콘크리트의 상태에 따라 다르게 평가될 수 있으므로 이에 대한 보정이나 측정값에 영향을 미칠 수 있는 다른 영향인자에 대한 조사가 병행되어야 한다. 하지만, 철근콘크리트 구조물의 부식평가시 Half Cell Potential 측정 이외에 다른 조사가 이루어지지 않은 경우에도 ASTM에서 제안하는 부식평가기준을 사용하여 부식을 평가할 수 있으며, 이 경우 직접적인 육안관찰 등의 확인보정작업이 필요하다. <표

3.31>은 ASTM에서 제시하는 Half Cell Potential 값에 따른 철근부식의 평가기준이다.

표 3.31 기준전극에 따른 철근부식 평가기준(ASTM, 1991)

기준전극 (mV, CSE)	-200mV 이상	-200mV ~ -350mV	-350mV 이하
부식상태(확률)	낮음 (부식확률 10% 이하)	중간	높음 (부식확률 90% 이상)

(3) 시험체의 종류 및 갯수

표 3.32 부식성실험을 위한 시편의 종류 및 갯수

구분	콘크리트	철근			소계	총계[1)]
		항복강도	직경	코팅유무		
부식성	27MPa	400MPa	D13	×	1	3
				○	1	3

1) 각 조건당 3개 시편 제작 ,1개 시편의 길이 : 0.25m

(4) 실험결과

일반철근(Control)과 해수전착코팅 철근이 매립된 부식평가용 원주형 공시체(Lollipop specimen)를 대상으로 약 70일간 자연전위를 측정한 결과 일반철근이 매입된 시험체에 비해 해수전착코팅 철근이 매입된 시험체가 부식전위 증가율이 평균 2.6배 정도 작은 것으로 평가되었다. 부식전위 증가율은 부식속도와 관련되며 일반철근에 비해 해수전차코팅 철근의 부식속도가 최소 2.5배 느린 것으로 분석할 수 있다. 추후 보다 정확한 분석을 위해 장기적인 모니터링이 필요한 것으로 사료된다.

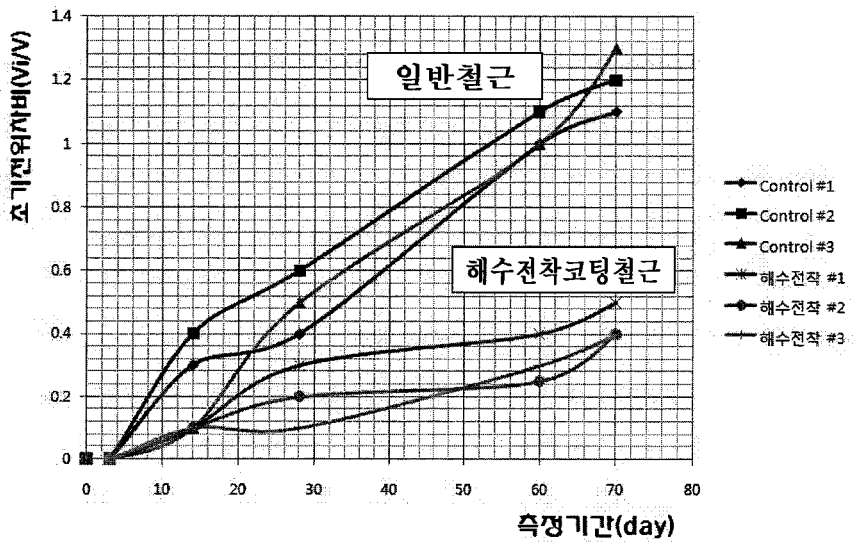
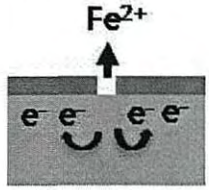
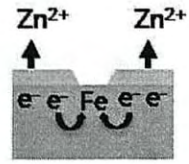


그림 3.117 부식성능평가를 위한 시험체별 자연전위차 측정결과

해수전착코팅 방식철근에 대한 손상부에 대한 방식성능에 관한 시험은 용융아연도금시험과 유사한 방법으로 X-스크레치를 인위적으로 가하여 에폭시 피복철근의 손상부와 비교 검토할 예정이며, 해수전착코팅 방식철근의 손상부에 대한 방식성능 시험은 계획단계에 있으며 충분한 사전검토를 면밀한 실험을 수행할 예정이다.

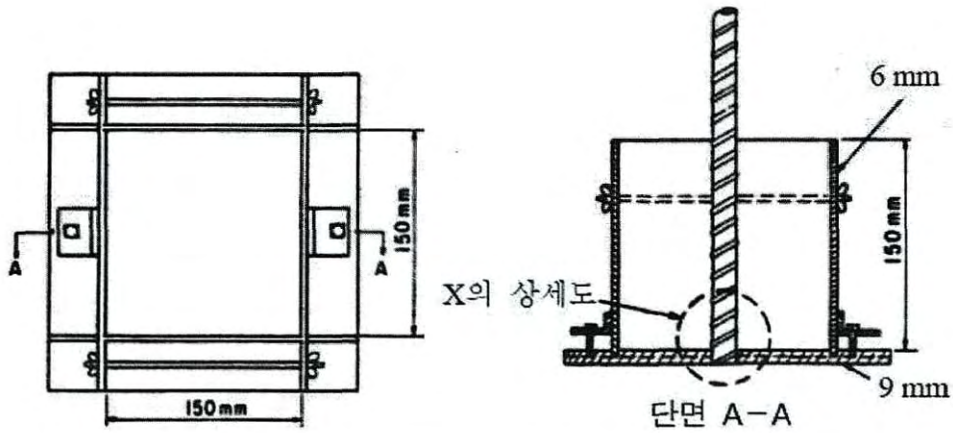
[방식철근의 손상부에 대한 부식 및 방식 메커니즘]

구분	에폭시피복철근	해수전착코팅철근	용융아연도금철근
손상부에 대한 부식 및 방식 메카니즘	결함 시 그 부위가 노출 되어 부식이 진행되면서 내부적으로 전파 ->국부부식(공식) 발생 문제  $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$ $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e \rightarrow Fe(OH)_2$ (녹화합물 생성)	결함 시 노출부위와 염해 성분 만나면 노출부위는 에폭시와 유사한 양상으로 부식이 진행되나 코팅성분 중의 Mg나 Ca이 용해하면서 다음과 같은 반응으로 부식진전이 가속화 되는 손상 문제를 에폭시 코팅보다 상대적으로 저감시키는 경향을 갖는 것으로 사료됨. $Mg^{2+} + 2Cl^- \rightarrow MgCl_2$ $Ca^{2+} + 2Cl^- \rightarrow CaCl_2$	표면에 결함이 발생하여 모재가 노출되어도 모재인 철보다 이온화 경향이 큰 아연이 철을 대신하여 희생양극 작용을 함으로써 철을 보호함.  $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$ $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e \rightarrow Zn(OH)_2$ (녹화합물 생성) $Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$ (부식발생 억제) Fe는 $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$ 되어야 하나 상대적으로 이온화 경향이 큰 Zn이 $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$ 으로 희생되면서 방출한 전자를 받아 $Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$ 와 같이 반응하여 Fe 상태를 유지하며 장기간 방식됨.
대책	에폭시 Painting	석회석 및 조개껍질 쇄분을 이용한 친환경적 Painting 및 Spray	용융아연도금 Spray (기존제품이용)

라. 부착성능평가

(1) 실험개요

본 실험은 개발된 철근재료(용융아연도금 철근)와 콘크리트의 부착 응력을 측정하기 위한 실험으로 철근의 치수 또는 종류를 주된 변수로 하여 부착 응력을 평가하고자 한다. 본 실험은 철근이 삽입된 입방체(15×15×15cm)의 콘크리트 시편에 의한 실험으로 동일 시편 3개를 만들어 사용한다. 몰드는 가급적 금속재료(t=6mm)로 만들고, 목재를 사용할 때는 매끄러운 소재를 가진 t=3mm의 재료를 사용한다. 또한 삽입되어 돌출된 철근이 위치가 확실하게 유지될 수 있도록 설계하며 수밀성이 있어야 한다. 다음 <그림 3.118>은 부착력 실험에 사용되는 공시체이다.



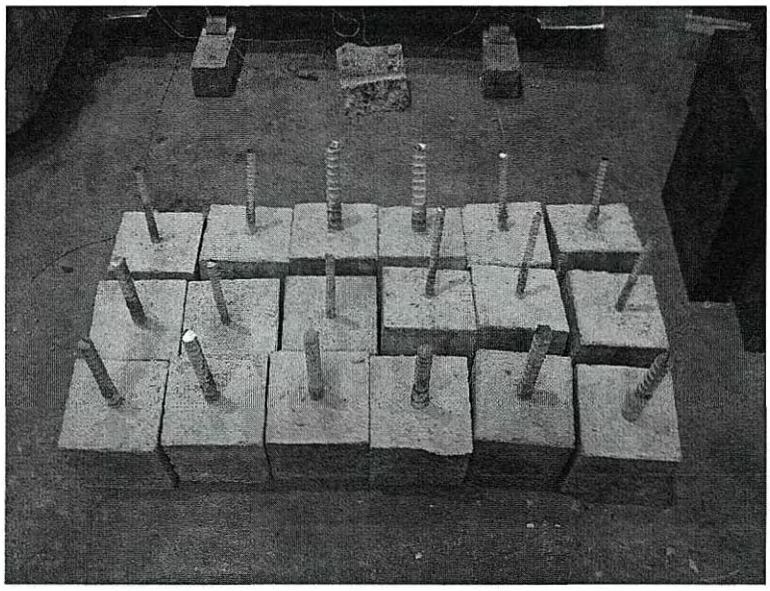


그림 3.118 부착력 시험을 위한 공시체 제작

(2) 부착력 평가(인발시험)

제작된 시편을 대상으로 KS B 5521에서 규정하는 시험기 및 구조물시험기에 의하여 철근을 그립한 후 23 kN/min 또는 1 mm/min 이하로 하중을 조절하여 인발시험을 실시한다. 인발시험은 ① 철근이 항복점에 도달할 때까지 ② 둘러싸고 있는 콘크리트에 할열이 생길 때까지 ③ 재하단에서의 최소 미끄러짐이 2.5mm에 도달할 때까지 측정하며 종결까지 최소 15회 이상 기록되어야 한다. 측정시 사용되는 게이지는 KS B 5207에 규정되는 것으로 최소 눈금 0.001mm 까지 기록한다.
다음 <그림 3.119>은 부착력 평가를 위한 인발시험 개요도 이다.

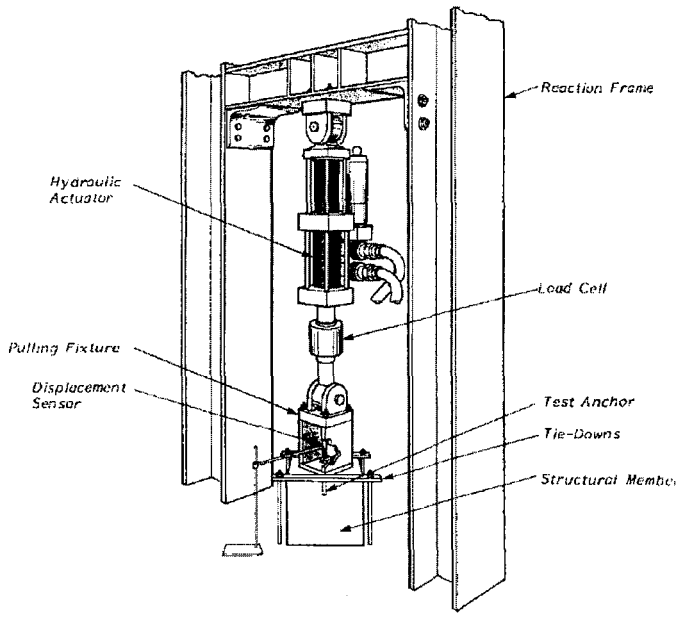


그림 3.119 인발시험 개요도(구조물 시험기)

표 3.33 부착력 시험기기의 규격 및 사양

구분	사양	비고
Servo UTM	- Static Force : 30 tonf - Stroke Length : ±150mm (Full 300mm) - Cushion Stroke : ±15mm - Operating Pressure : 210 kgf/cm^2 - Double-ended Piston Rod Type	
Load Cell	- Capacity : static ±30tonf - Nonlinearity : 0.05% - Repeatability : 0.03% - Zero Balance ±0.2% of R.O - Safe Overload : 150% R.C	
Servo Valve	- Operating Pressure : 210kgf/cm^2 - Rated Flow : 10L/M	

(3) 시험체의 종류 및 갯수

표 3.34 인발실험 시편의 종류 및 갯수

구분	콘크리트	철근				소계	총계[1)]
		항복강도	직경	정착길이	코팅유무		
부착 성능	27MPa	400MPa	D13	3	×	3	9
					○	3	9

1) 각 조건당 3개 시편 제작 , ※ 1개 시편의 길이 : 1m

(4) 실험결과

입방체 콘크리트 시편에 의한 부착력 평가 결과는 다음과 같다.

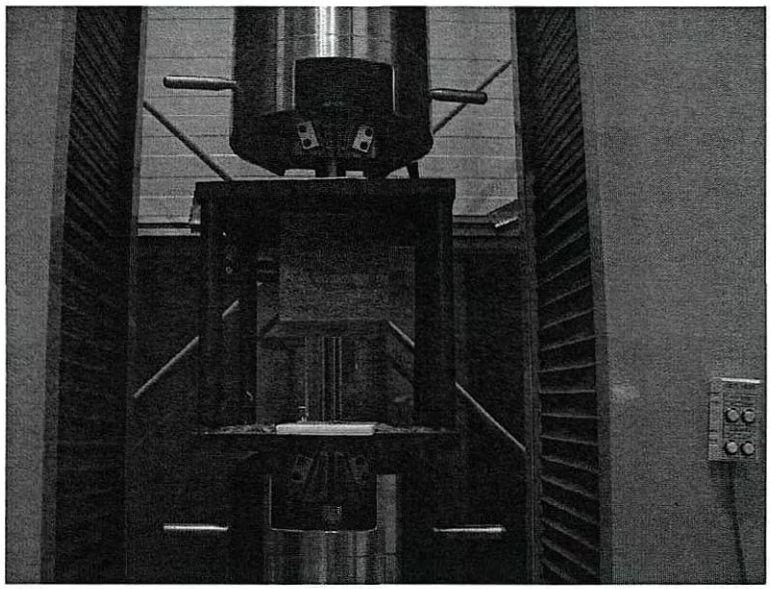


그림 3.120 부착력 평가를 위해 거치된 시험시편

표3.35 입방체 콘크리트 시편의 부착력 평가 결과요약

구분 / 매립깊이	파괴하중(kN)		비고
	일반시편 (Control)	해수전착 (Sea)	
5D(6.5cm)	58.35	63.48	철근 뽑힘
10D(13.0cm)	63.96	69.63	철근 뽑힘
15D(15.0cm)	75.99	75.81	철근 인장 파단

<표 3.14>와 같이 일반시편과 용융아연도금 철근 시편을 대상으로 각각 철

근직경, 매립깊이에 따라 부착력을 평가한 결과, 오차범위내에서 동등 이상의 수준의 부착력을 확보하는 것으로 나타났다. 매립깊이별 부착력 평가의 경우, <그림 3.121>과 같이 매립깊이가 150mm인 일반시편 및 방식철근 시편 모두 약 75kN의 하중을 받은 후 철근의 단면이 축소되면서 철근인장 파단 특성이 나타나 부착력이 철근의 항복강도 이상인 것으로 나타났다. <그림 3.122>와 같이 매립깊이가 65mm 및 130mm의 경우 매립된 철근이 뽑혀져 나오는 형태가 같으며 일반철근과 방식철근의 거동이 유사한 것으로 평가되었다.

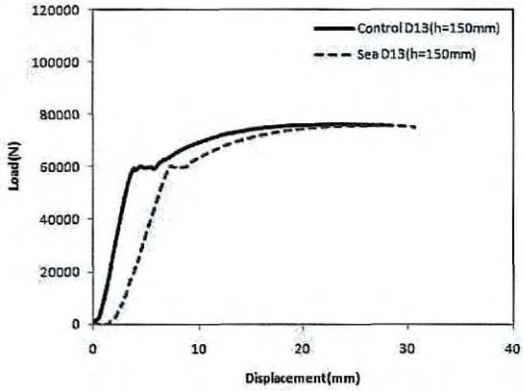


그림 3.121 코팅 유무에 따른 부착력 평가결과
(직경 : D13, 매립깊이 : 150mm)

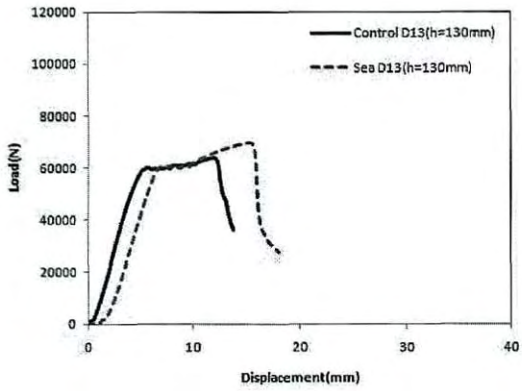


그림 3.122 코팅 유무에 따른 부착력 평가결과
(직경 : D13, 매립깊이 : 130mm)

일반철근 시편의 경우 철근직경의 매립깊이별(5D, 10D, 15D) 부착력은 각각 58.3kN, 63.9kN, 75.9kN 으로 측정되어 <그림 3.123>에서와 같이 매립깊이의 증가에 따라 부착력이 선형적으로 증가하는 양호한 경향을 보이고 있다. <그림 3.124>와 같이 매립깊이 5D 및 10D의 경우 매립된 철근이 뽑혀져 나왔으며 15D에서는 철근이 인장 파단이 일어났다.

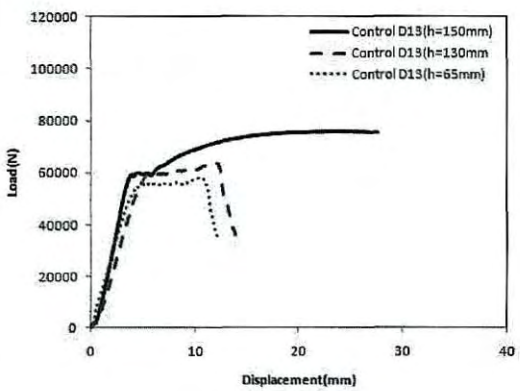


그림 3.123 일반철근 시편의 매립깊이별 부착력 평가결과

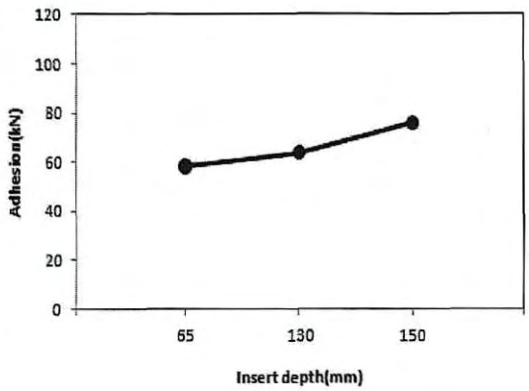
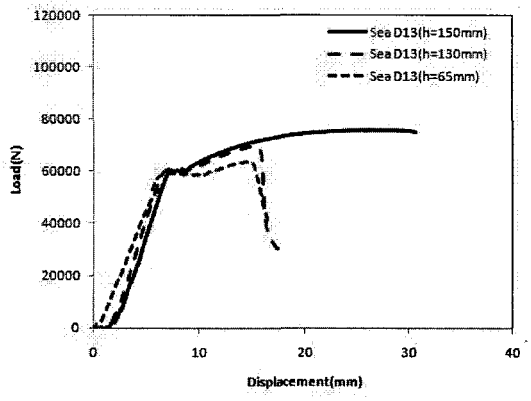


그림 3.124 일반철근 시편의 부착력-매립깊이의 관계

해수전착 코팅 철근 시편 또한, 철근직경의 매립깊이별(5D, 10D, 15D) 부착력은 각각 63.48kN, 69.63kN, 75.81kN 으로 측정되어 <그림 3.126>에서와 같이 매립깊이 증가에 따라 부착력이 선형적으로 증가하는 양호한 경향을 보이고 있다. <그림 3.125>와 같이 매립깊이 5D 및 10D의 경우 매립된 철근이 뽑혀져 나왔지만 15D에서는 철근의 인장파단이 일어났다.



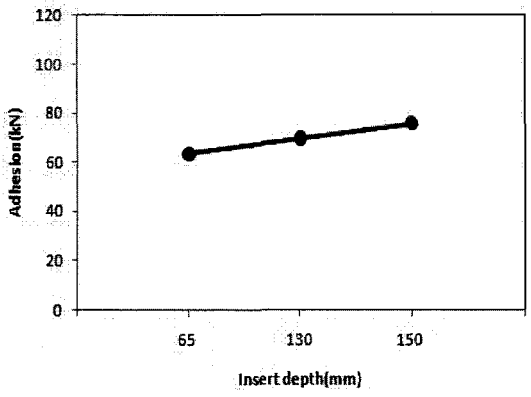


그림 3.125 해수전착 코팅 철근 시편의 매립깊이별 부착력 평가결과

그림 3.126 해수전착 코팅 철근 시편의 부착력-매립깊이의 관계

해수전착코팅 철근의 콘크리트와의 부착력이 일반철근에 비해 약 5.0kN정도 증가한 것으로 분석되었으며, 부착성능이 다소 향상된 원인을 분석하였다.

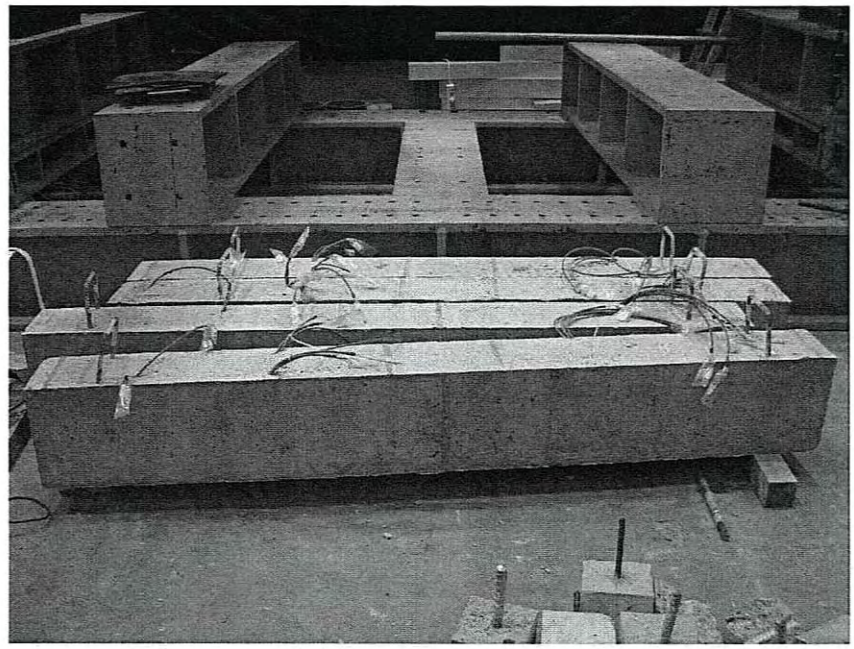
해수전착코팅 철근의 경우 표면에 형성된 코팅막 자체가 마크로(macro)한 상태로 일반 도료와 같은 개념이 아니며 음극전류를 인가한 철근에 해수 용액 중에 존재하는 미세 물질 입자들이 원자 또는 분자상의 마이크로(micro) 형태로 코팅막을 형성하기 때문에 해수전착코팅막 자체가 상당히 치밀, 균일, 견고하여 우수한 부착력 특성을 나타낸 것으로 판단된다. 또한 표면에 형성된 물질이 콘크리트를 구성하는 무기물질과 유사한 Ca(OH)2, CaCO3 및 Mg(OH)2 와 같은 화합물이기 때문에 부착력의 저하는 일어나지 않는 것으로 판단된다. 매설 후 부식환경에 노출되었을 경우 철근 표면이 알카리 분위기로 뒤덮여 있기 때문에 표면에 부동태 피막을 형성함으로써 부식방지는 물론 부착력 저하를 방지할 것으로 사료된다.

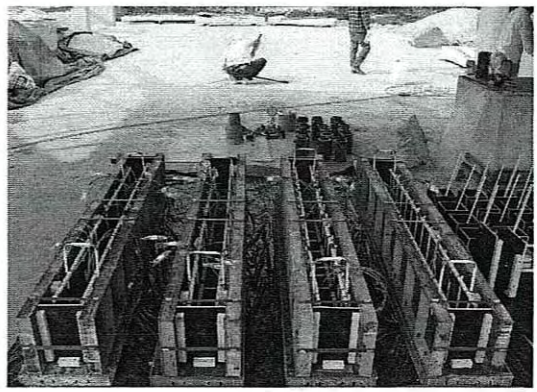
라. 철근콘크리트 보를 이용한 구조성능 실험

(1) 콘크리트 보 시편을 시용한 구조성능실험

(가) 실험개요

본 실험에서는 개발된 방식철근과 콘크리트의 구조적 거동을 파악하기 위하여 단순보 형태의 시편을 제작하여 구조성능을 평가하고, 일반철근을 사용한 시험체와 비교하고자 한다.





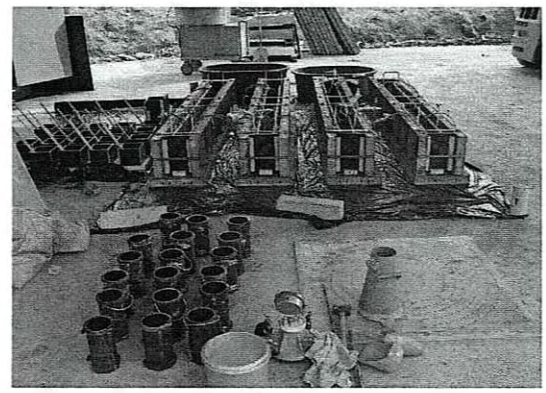
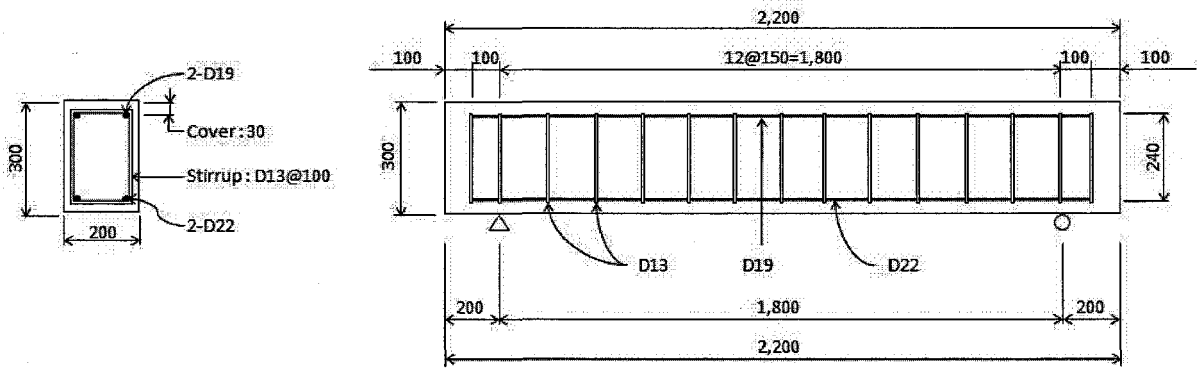


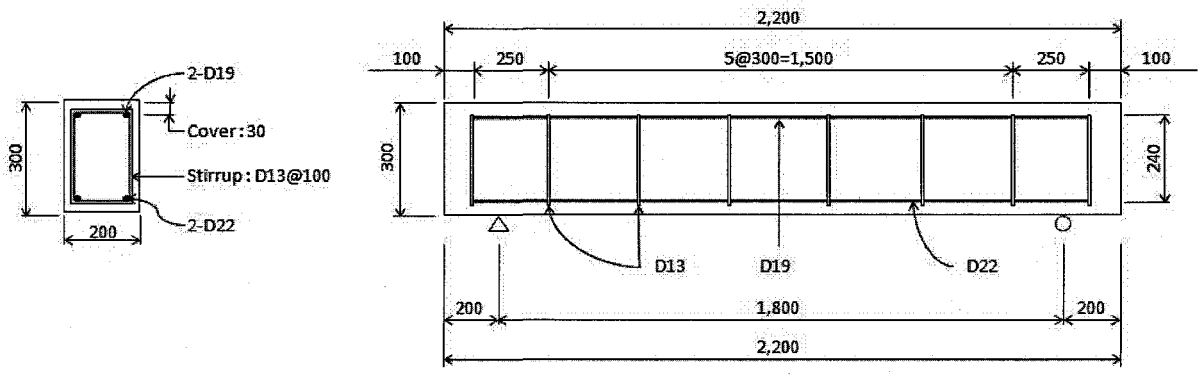
그림 3.127 단순보에 의한 구조성능 평가실험
(해수전착 코팅 철근을 사용한 콘크리트 보 시편)

① 철근배근상세

- 휨파괴 시험체

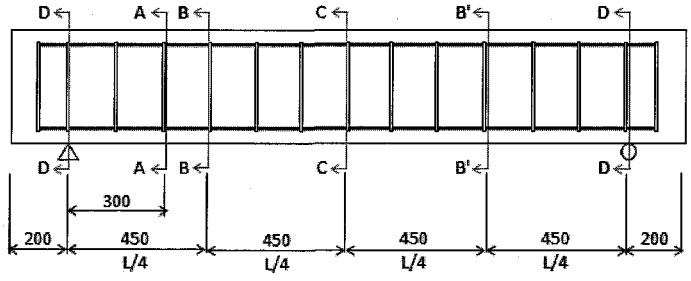


- 전단파괴 시험체

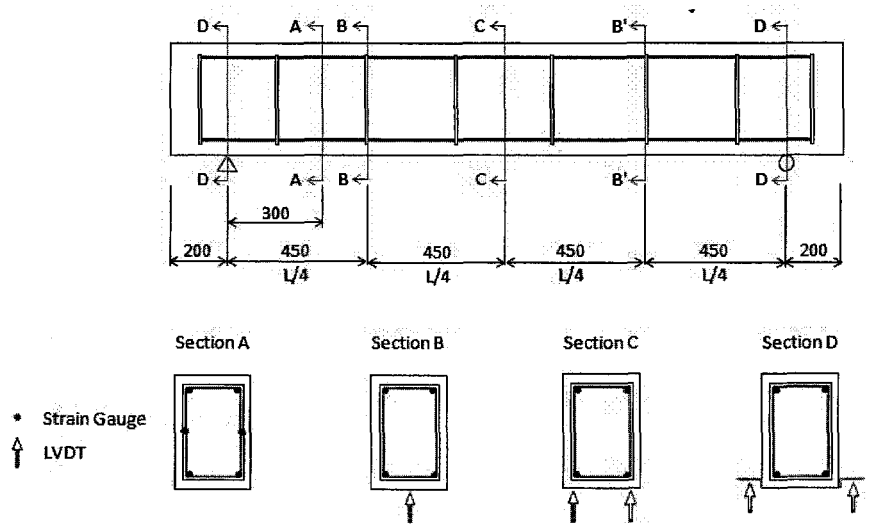


② 게이지 부착 상세

- 휨파괴 시험체



- 전단파괴 시험체



③ 시험체의 종류 및 갯수

표 3.36 콘크리트 보 시편의 종류 및 갯수

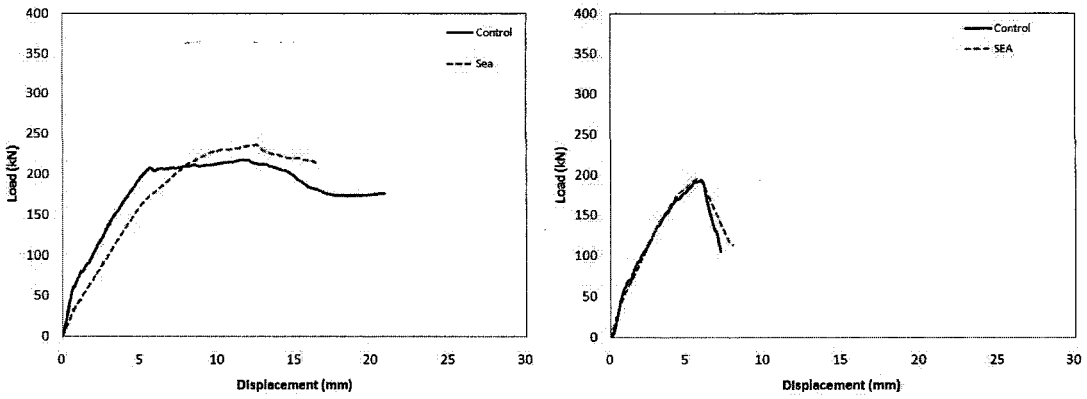
구분	콘크리트	철근			소계	총계[2]
		항복강도	코팅유무	파괴형태[1]		
구조성능	27MPa	400MPa	1	2	2	4

1) 파괴형태 : 휨파괴, 전단파괴
2) 각 조건당 2개 시편 제작

④ 실험결과

-하중-변위 관계

콘크리트 보 시편에 대한 구조성능 평가 결과는 <그림 3.128>과 같다.



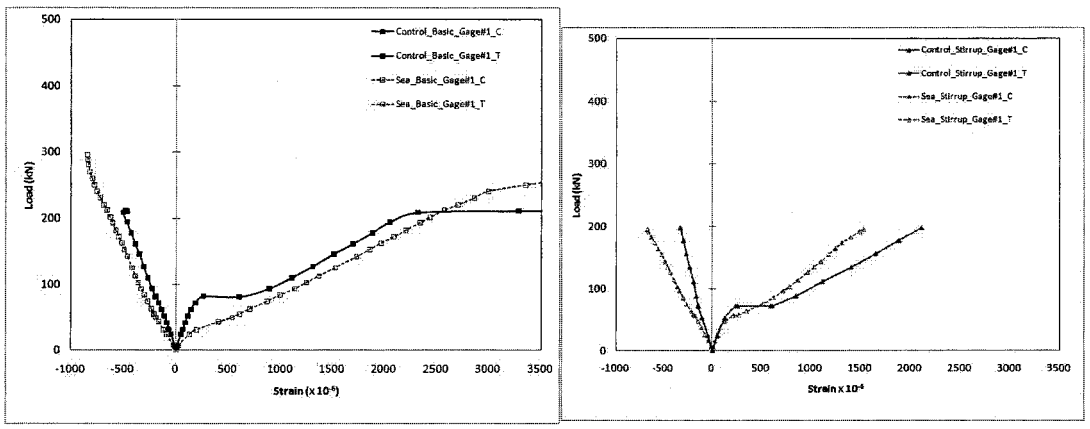
a. 휨파괴 거동 시편　　b. 전단파괴 거동 시편

<그림 3.128> 하중-변위의 관계

휨파괴 거동을 유도한 일반철근을 사용한 시편과 해수전착 코팅 철근을 사용한 시편의 경우 각각 217kN 과 236kN의 파괴하중으로 측정되어 해수전착 코팅 철근 시편의 파괴하중 다소 증가한 것으로 나타났다. 또한 전단파괴 거동을 유도한 시편의 경우 193kN 과 195kN 으로 측정되어 유사한 것으로 나타났다.

- 하중-변형률 관계

압축 및 인장철근의 변형률 또한 해수전착 코팅 철근을 사용한 시편의 부착력 증가로 일반철근을 사용한 시편 보다 변형률이 감소하였다. 휨파괴 및 전단파괴를 유도한 시편 모두 같은 경향을 가지는 것으로 나타났다.



a. 휨파괴 거동 시편　　b. 전단파괴 거동 시편

그림 3.129 하중-변형률의 관계

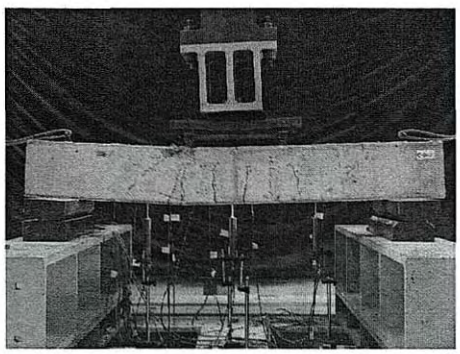
- 균열패턴

일반철근을 사용한 시편의 경우, 70kN에서 보의 중앙부에 초기 균열이 발생하였으며, 110kN에서 시편의 L/3 지점까지 균열이 발생하였다. 180kN에서 전단균열이 발생하였으며, 휨파괴 시편은 217kN, 전단파괴 시편은 193kN의 최대하중을 받았으며, 각각 11.87mm와 6.02mm의 처짐이 발생하였다.

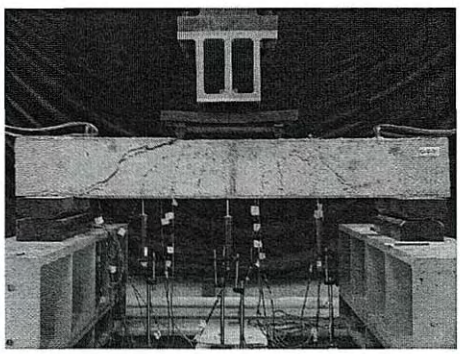
해수전착 코팅 철근을 사용한 시편 또한, 일반철근을 사용한 시편의 균열 패턴 형태가 같으며 최대하중은 236kN 과 195kN으로 측정되었으며, 이때의 처짐은 각각 11.8mm와 5.71mm로 측정되었다.

⑤ 실험자료

- 일반철근을 사용한 시편(Control 시험체)

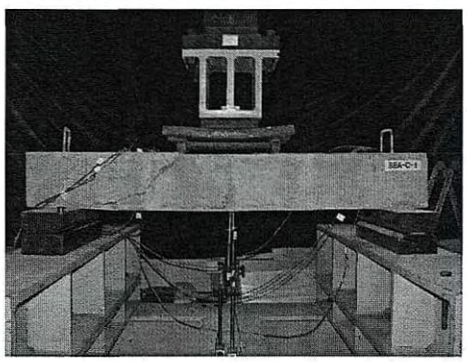


휨파괴 유도

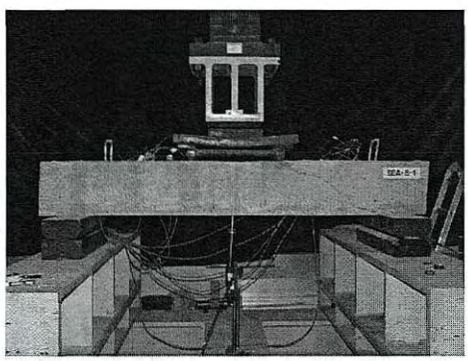


전단파괴 유도

- 해수전착 코팅 철근을 사용한 시편



휨파괴 유도



전단파괴 유도

5. 결과요약

가. 해수전착코팅철근의 프로세스 개발

(1) 해수 중 장기간 석출물의 형태로 형성되는 석회질(calcareous deposits)의 상태는 $Mg(OH)_2$ 나 $CaCO_3$ 화합물이 적절한 비율로 혼재 되어 밀착 결합력을 유지하게 된다. 하지만 전착방법에 의해 평평한 판상에 균일한 코팅막으로서 인공적으로 형성 시키려는 경우에는 전착막의 형성과정 특성상 초기에 강기판과의 밀착성을 갖는 $Mg(OH)_2$ 화합물 중심으로 연속 연결 코팅된 피막이 막 자체의 껍질박리 발생 억제는 물론 밀착성을 양호하게 하는 것을 알 수 있었다.

(2) 과전압이 낮은 금속을 양극으로 하여 코팅을 진행 할 경우 이들 양극에서 용해되는 이온이 음극표면에서 $Mg(OH)_2$ 화합물과 경쟁적으로 환원석출 됨으로써 수소원자의 면밀도가 높은 면방향으로의 결정성장을 억제하는 것으로 판단된다. 따라서 밀착력이 우수한 해수 전착 코팅막의 제작을 위해서는 양극재료의 선택 시 과전압의 크기 및 pH에 따른 화합물의 열역학적 안정상태 등을 충분히 고려하여 선택-진행해야됨을 알 수 있었다.

(3) 이상의 연구 결과에서 도출한 적정조건에 구조가 매우 치밀하고 튼튼하여 외부 부식환경을 완벽히 차단하는 훌륭한 내식성 해수전착코팅막을 개발할 수 있었다.

나. 해수전착코팅철근의 내부식성 및 구조성능시험 결과

구분	시험결과
철근의 인장강도시험	- 해수전착코팅철근의 인장강도 시험 결과 일반철근의 인장강도와 동등이상의 수준을 유지하는 것으로 나타나 해수전착코팅 과정에서 철근의 물성치 변화는 발생되지 않은 것으로 평가됨.
철근부식도 측정	- 일반철근과 해수전착코팅 철근을 동일한 철근부식촉진 환경하에서 철근의 부식변화를 확인한 결과 일반 철근에 비해 용융아연도금 철근의 내부식성이 우수한 것으로 평가됨.
부착성능 시험	- 부착성능시험을 위해 철근의 직경별, 매입깊이별로 콘크리트에 매입시켜 인발시험을 한 결과 해수전착 코팅철근과 일반철근의 부착력이 측정오차범위내에서 유사한 것으로 평가됨.
구조성능평가	- 해수전착코팅 철근의 구조성능시험을 위해 철근콘크리트 보를 제작하여 하중-변위제어 방식으로 파괴시험을 실시한 결과 해수전착코팅철근을 매입한 철근콘크리트 시험체와 일반철근이 매입된 시험체의 파괴하중이 거의 유사하고 파괴형상도 거의 유사하여 구조성능면 에서는 일반철근과 유사한 것으로 평가되었음.

다. 결언

해수전착코팅 철근 개발을 위해 최적의 해수전착코팅의 제작 프로세스를 개발하고 정립된 최적의 프로세스를 이용하여 해수전착코팅철근을 최초 Lab scale로 제작하여 각종 성능시험을 수행한 후 시험결과를 바탕으로 대량생산을 위한 Pilot scale의 실험장비 구축하였다. 구축된 실험장비를 통해 제작된 철근으로 내구성능시험 및 구조성능시험을 위한 시험체을 제작하여 각각 시험을 실시한 결과 일반철근의 시험체에 비해 내구성능은 매우 우수한 것으로 평가되었으며, 구조성능은 일반철근 시험체와 유사한 거동을 나타내는 것으로 분석되었다.

제 5절 종합결론

1. 용융아연도금 철근 개발

(1) 본 시험에서 제작한 용융 Al과 Zn도금 시험편의 경우 KOH나 NaOH같은 알카리 환경하에서는 모두 내식성이 안 좋은 경향을 나타났다. 반면, $Ca(OH)_2$용액 중에서는 용융 Zn도금 시험편의 경우가 Al 도금시험편의 경우와 달리 내식성이 현저히 우수한 경향을 나타내고 있었다. 이것으로 용융 아연도금이 콘크리트 환경과 같은 Ca이 존재하는 알카리 환경하에서는 내식성에 있어서 우수함을 확인할 수 있었다.

(2) 여러 가지 시험편의 제작 및 분석 평가 시험내용에 기초하여 안정-효율적인 제어도금공정 조건을 정립함은 물론 이를 바탕으로 용융도금철근을 제작할 수 있었다.

(3) 정립된 프로세스를 바탕으로 용융아연도금 철근을 제작하여 내구성능 평가 및 구조성능평가를 위한 시험체를 제작하여 각각에 대한 시험을 실시한 결과 일반철근의 시험체에 비해 내구성능은 매우 우수한 것으로 평가되었으며, 구조성능은 일반철근과 거의 유사한 거동을 보이는 것으로 평가되었다.

2. 해수전착코팅 철근 개발

(1) 해수 전착 코팅에 있어 $Mg(OH)_2$ 막은 기판과 전착물사이에서 일종의 결합제 역활을 하게 되며 이들의 특성에 의해 소지금속과의 밀착력은 매우 차이가 남을 알 수 있었다. 즉 과전압이 높은 양극을 사용함으로써 $Mg(OH)_2$ 막이 형성 될 때 억제제로 작용하는 원소가 없어져 수소원자의 면밀도가 높은 새로운 면방향들의 성장이 용이해졌으며 높은 전위에서의 코팅으로 인하여 막의 결정성이 증가하는 결과를 나타냈다. 이 같은 결과는 소지금속과 해수 전착 코팅막사이의 밀착력에 매우 큰 영향을 줄 수 있음을 확인하였다.

(2) 이를 고려하여 제작한 막은 그 구조가 매우 치밀하고 튼튼하여 외부 부식 환경을 완벽히 차단함으로써 훌륭한 내식성 막으로 성장했음을 확인 할 수 있었다.

(3) 상기와 동일한 막을 방식으로 철근에 적용하기 위한 Pilot Process 개발하였으며 실제 철근에도 동일한 막이 코팅되었음을 확인 할 수 있었다. 이로써 향후 실용생산 및 대량생산을 위한 Process 개발에 설계지침 제시할 수 있었다.

(4) 정립된 제작 프로세스를 바탕으로 해수전착코팅 철근을 제작하여 내구성능 평가 및 구조성능평가를 위한 시험체를 제작하였고 현재 구조성능 시험체에 대해서는 시험을 수행중이며, 내구성능평가 결과는 해수전착코팅 철근이 매입된 철근콘크리트가 일반철근에 비해 우수한 내구성능을 나타내고 있으나 측정기간이 짧아 지속적인 모니터링을 통해 평가를 수행할 예정이다.

제 4장 연구개발목표 달성도 및 관련분야에의 기여도

제 1절 연구개발목표의 달성도

3차년도 연구개발목표 달성도를 표 4.1에 나타내었다.

표 4.1 3차년도 연구개발목표 달성도

연구목표	주요 연구내용	달성도
ㅇ전착코팅 철근 종류별 콘크리트 시험편의 특성 시뮬레이션	· 시뮬레이션을 위한 각종 환경조건 결정 · 콘크리트의 시험편의 관찰 · 시뮬레이션에 따른 자연전위 및 분극저항 측정 등	100
ㅇ용융아연도금 및 해수전착코팅 철근의 시공성 평가	· 운반, 구부림등에 관련된 시공상세 영향 분석 · 시공기법 및 시방서 제작	100
ㅇ용융아연도금 및 해수전착코팅 철근의 상호성능평가 및 경제성 평가	· 용융아연도금 및 해수전착코팅의 상호 내부식성 평가 · 용융아연도금 및 해수전착코팅의 정량적 경제성 분석	100
ㅇ해수 전착코팅법에 의한 콘크리트 강화용 철근코팅재의 부착-방식기구 해석 및프로세스 시스템 설계	· 콘크리트 장기 시뮬레이션에 의한 철근 코팅재의 종합분석 평가 · 철근코팅재의 부착 및 방식 메카니즘 정립 · 전착코팅법에 의한 콘크리트 강화용 방식 철근재의 실용생산 프로세스 시스템 설계	100

제 2절 기술발전에의 기여도

1. 기술적 측면

(1) 철근에 용융아연도금 및 해수 전착 코팅에 의한 방식 적용을 통하여 일반 환경은 물론 염해, 중성화 등이 출현할 수 있는 각종 환경 중에서도 철근 콘크리트의 부착성 증대나 부식 및 열화 감소 등의 효과 개발에 대한 중대한 성과를 창출함은 물론, 이에 따라 콘크리트 구조물의 수명연장, 안전보장 및 유지관리 간단 등을 도모하였다.

(2) 새롭고 다양한 형태의 용융 도금 프로세스 및 환경 친화적인 해수 전착 프로세스에 의한 전기화학적 신코팅 방식의 자체 개발 성과는 물론, 관련 응용 분야의 개발에 대한 파급 효과의 기대 가능하였다.

(3) 최근 건설공사의 환경경제성평가(LCA, Life Cycle Assesment)로 건설환경규제가 강화되었으며 이에 대응하기 위해 건설현장에 사용되는 모든 재료 및 전과정에서 친환경적 재료사용을 권장하고 있는바 본 연구과제에서 개발된 철근을 사용하여 저탄소 녹색성장의 효과를 기대하였다.

2. 개발된 철근의 경제성 분석

(1) 해수전착코팅 철근의 경우 기존 방식철근에 비해 가공비가 약 50%이상 절감이 가능하며, 일반철근에 비해 약 20%의 비용증대가 발생하지만 향후 유지관리 비용절감을 감안할 때 충분한 경제성이 확보되는 것으로 평가되었다.

표 4.2 개발된 철근의 단가비교표 **(단위:원/ton)**

구분	단가(A)	가공비	계(A+B)	증감 (일반철근대비)
일반철근	741,000			-
에폭시피복철근	741,000	313,000	1,054,000	+42%
해수전착코팅철근	741,000	150,000	891,000	+20% (이윤고려)

(2) 기존 방식철근의 사용상 문제를 보완하고 열악한 열화환경하에서 우수한 방식성능으로 LCC저감효과를 가져올 수 있으며 철근의 부식속도를 무방식 일반철근에 비해 약 2~2.5배 저감하여 구조물의 설계수명을 연장할 수 있을 것으로 평가되었다. (제3장 용융아연도금 철근 및 해수전착코팅 철근의 부식성능평가 결과에서 각 철근의 부식속도를 근거함.)

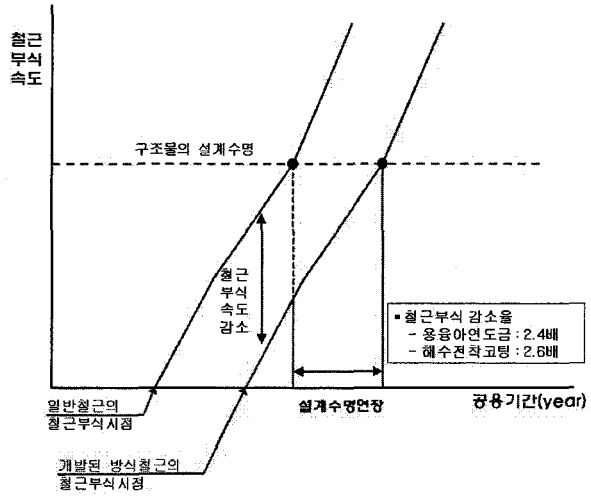


그림 4.1 개발된 철근의 경제효과 및 설계수명 연장

(3) 기존 방식철근(에폭시도막철근)의 경우 시공시 정착길이 산정시 보정계수 1.2~1.5를 곱하여 산정하기 때문에 정착부에서 일반철근에 비해 다소 사용량이 증대되는 반면 본 연구과제에서 개발된 용융아연도금 철근 및 해수전착코팅철근의 경우 콘크리트와의 부착성능이 충분히 확보되어 정착길이 산정시 보정계수를 일반철근과 동일하게 사용이 가능하다.

$$\text{정착길이} = l_{db} = \frac{0.152 d_b f_y}{\sqrt{f_{ck}}}$$

철근의 종류 / 철근의 간격, 덮개의조건	D19이하	D22이상
①정착되거나 이어지는 철근의 순각격이 d_b이상이고, 순덮개도 d_b이상이면서, l_d의 전 구간에 설계기준에 규정된 최소량 이상의 스터럽 또는 띠철근이 배근된 경우	$\alpha\beta\lambda$	1.25 $\alpha\beta\lambda$
②정착되거나 이어지는 철근의 순간격이 $2d_b$이상이고, 순덮개가 d_b이상인경우		
③ 그 밖의 경우	1.5 $\alpha\beta\lambda$	1.88$\alpha\beta\lambda$

β: **철근의 표면처리 계수(에폭시 도막계수)이며**, 그값은 다음과 같다.

① $3d_b$미만의 덮개 또는 $6d_b$미만의 순간격을 가지는 에폭시 도막철근 : 1.5

② 그 밖의 에폭시 도막철근 : 1.2

③ 표면처리 하지 않은 철근(일반철근) : 1.0

3. 사회· 경제적 측면

(1) 현재 제한적인 사용과 효과 그리고 고가로서 일부 상용되고 있는 에폭시 피복철근, 스테인리스강 철근 및 전기 방식 등의 수요를 대체 가능하였다.

(2) 기존 가장 많이 사용되고 있는 나강 철근을 개발예정의 방식효과 높은 저가의 용융아연도금이나 해수전착코팅 방식으로 유도하며 새로운 분위기의 수요 창출 기대 가능하였다.

(3) 국내 관련 기업은 물론 국외에도 고 부가가치의 철근코팅 신기술 이전 및 물품 수출에 따른 부가적인 이익증대 가능하였다.

(4) 사회 인프라로서 중요한 철근 콘크리트의 고질적인 문제 해결을 통하여 지속가능한 산업발전과 안전 보장이 가능하였다.

(5) 최근, 전 세계적으로 토목 · 건축재 분야에 있어서 중요한 이슈가 되고 있는 LCC(Life Cycle Cost) 또는 LCM(Life Cycle Management) 문제를 해결 선도하였다.

(6) 철근콘크리트 구조물의 장수명화, 고기능, 다기능 측면에서 개발된 철근의 기대효과가 매우 크며, 콘크리트의 매입된 철근의 부식속도를 동일 환경하에서 약 10년이상 지연 시킬수 있어 LCC측면에서 매우 기대효과가 크다.

4. 환경적·에너지 절감효과 측면

(1) 환경적으로 문제시 되는 CO_2 저감 필요성 증대

(2) 철근부식속도의 저감을 통해 환경 철근콘크리트 구조물의 장수명화

(3) 콘크리트와의 친화성 높은 재료 개발의 필요성 (자연훼손 최소화)

(4) CO_2 저감효과 및 친환경성이 우수한 해수전착코팅 철근은 최근 관심이 집중되는 구조물의 $LCCO_2$ 및 LCAID(Life Cycle Assessment Design Aid)구현

(5) 본 연구과제에서 개발된 해수전착코팅 철근은 환경친화적 제조 프로세스를 갖추어 제작되었으며, 해수전착코팅의 경우에는 사용하는 용액 자체가 별도의 첨가제가 없는 천연상태의 해수를 이용하므로 사용 후 방류를 해도 환경에 전혀 무해하다. 또한 여기서 양극으로 사용하는 금속역시 해수중에도 녹아있는 Mg과 같은 무해금속이며 상기에 기술한 유독성 금속과는 관계가 없는 금속이다. 현재의 제조 프로세스 상에서 사용하고 있는 Mg 양극은 오히려 전착코팅 과정에서 코팅 조(bath)에 부족한 Mg의 양을 보충해 주는 역할을 해줄 수 있음은 물론 전착코팅에 필요한 전체 전류량도 매우 적기 때문에 용해되는 양도 매우 적은 상태이다. 단지, 전착코팅의 전처리 과정의 일부 세척용으로 사용하는 산성 세척수를 그대로 방류하면 환경문제를 일으킬 수 있으나 이것은 이미 기존에 개발된 많은 후처리 공정법(중화침전법, 환원침전법, 알카리성 염소주입법)을 통하여 처리하게 되므로 대량 생산공정에 적용하더라도 환경문제는 발생하지 않게 되는 무공해의 환경친화적인 청정 프로세스라 할 수 있다.

제 5장 연구개발결과의 활용계획

제 1절 연구결과의 활용방안

1. 연구결과의 활용방안

가. 개발한 코팅 철근을 일반 육상의 콘크리트 구조물은 물론 가혹한 염해환경인 해안가, 항만, 해양의 토목, 건축 구조물이나 각종 기반 시설 등에 적용.

나. 개발한 용융도금 및 해수전착 코팅 프로세스에 대한 자체 및 응용기술 이전 및 보급확대

다. 활용방안

(1) 친환경 건설재료로서 적극적으로 활용

(2) 관련 업계에서의 pilot test 시도(실시설계반영 가능)

(3) 공무원들 교육자료로 활용

(4) 국내 특허 동시 추진 및 활용도에 따라 신기술 추진

(5) 고내구성 콘크리트 구조체 제조에 일익을 담당할 것으로 예상

2. 연구결과의 기업 활용방안

가. 참여기업의 현황분석

표 5.1 참여기업 현황분석(계속)

참여기업 명	금오산업유한회사
매출액	2005년-1,400,000,000원
고용현황	20명
기업이 얻을 수 있는 부가가치	· 기업의 기술력 선점 · 참여기업의 기술력 확보 및 지적 인프라 구축 · 회사의 특허/신기술 증가 · 관련 논문 및 홍보자료를 통한 이미지개선
발전전망	· 개발된 연구성과는 제작 프로세싱이 시작될 경우, 경제적인 고용효과 뿐 아니라 친환경 코팅방법으로 크게 각광받을 것으로 예상

참여기업 명	리다산업(주)
매출액	2007년-24,125,000,000원
고용현황	48명
기업이 얻을 수 있는 부가가치	· 기업의 기술력 선점 · 참여기업의 기술력 확보 및 지적 인프라 구축 · 회사의 특허/신기술 증가 · 관련 논문 및 홍보자료를 통한 이미지개선
발전전망	· 개발된 연구성과로 개발된 철근의 상용화시 기술력을 선점하여 개발된 철근을 이용한 프리캐스트 박스를 시공에 반영하고 경쟁업체보다 보다 진도된 기술력을 확보

나. 참여기업별 연계방안 및 추진전략

표 5.2 참여기업별 연계방안

번호	기업명	과제에 대한 기업 관심영역	연계방안								
			기업 활용	장비 활용	교육 연계	기술 상담	정보 제공	기술 지도	기술 이전	공동 연구	창업 지원
1	비앤티 엔지니어링(주)	부식제어 시스템		●	●				●	●	
2	금오산업유한회사	제품 제조 및 방식효과	●			●	●	●	●		
3	리다산업 주식회사	실구조물 활용방안	●	●		●	●	●	●		
4	케이에스엠 기술(주)	수리시설 환경적용성 방안	●	●		●	●	●	●		
합계											

3. 타 산업에 미치는 효과

가. 토목분야 및 강재방식분야에 본 연구결과가 적극적으로 활용

나. 관련 중소기업의 다변화

다. 환경 친화적인 해수 전착 프로세스에 의한 전기화학적 신코팅 방식 개발을 통하여 관련 응용 분야의 개발에 대한 파급 효과의 기대 가능하였다.

라. 사회 인프라로서 중요한 철근 콘크리트의 고질적인 문제 해결을 통하여 지속가능한 산업발전과 안전 보장이 가능하였다.

4. 정부 정책과의 연계 방안

가. 현재 고내구성 콘크리트 및 사회적 요구에 따라 친환경이 요구되고 있음

나. 본 시스템의 개발을 통하여 다음과 같은 정부기관에 직접적인 적용이 가능함

(1) 한국수력원자력 관련 원자력 부대시설물에 적용함으로서, 적극적인 홍보
(2) 한국도로공사와 같은 공사기관 대상 구조물에 직접적으로 적용하여 적극적인 홍보
(3) 국도관리청 등에 적극적으로 홍보하여 pilot test 수행
(4) 관련 공무원의 교육자료 및 기술이전가능성 검토
(5) 연간 1회의 공청회 개최를 수행하여 기술력 홍보

5. 실용화 방안

관련분야에 개발된 철근을 적극 활용할 수 있도록 활용 가능성을 사전에 검토 하고 분야별 실용화 방안 다음과 같이 제시하였다.

구분	초기 실용화 가능분야	장기 실용화 가능분야
교량 및 사면분야	· 교량의 부재중 공용중 신축이음장치 교체시 보강철근의 내구성이 우선 시 되는 교량 · 지하수 및 우수 유입이 용이하고, 뒷채움 흙의 성질이 불량하여 방식성능이 우수한 보강재를 필요로 하는 보강토 옹벽 및 보강토 교대	· 염해가 우려되는 교량기초 · 수중 케이슨 기초부
항만 및 수리분야	· 수리 및 항만 현장에서 전체 중 일부 구간이 열화가 심화되어 재시공해야하는 경우	· 해수접촉부에 신설되는 구조물 · 댐시설의 여수로분야 · 갑문, 수문 분야
지중 시설물	· 신설되는 연장이 짧고 내구성이 요구되는 고속도로/철도의 통로박스 및 수로박스	· 전력구 박스구조물 · 생태하천 구조물

6. 관련 연구개발의 전망

가. 본 친환경 철근방식기법의 개발이 성공할 경우, 경제성 분석을 수행하여 구조물의 내구성과 관련된 연구의 진행이 필요함
나. 고내구성 콘크리트의 개발과 본 연구가 접목된다면 더욱 큰 시너지 효과를 발휘할 것으로 예상됨

제 6장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

수집자료명	植木 厚, 化學大辭典, 第1版 第1刷, (株)東京化學同人
정보수집내용	p. 94, 1165, 2200, 1989

수집정보

(1) Calcite(칼사이트, 方解石)

칼사이트는 방해석계의 광물의 일종으로 화학조성식은 $CaCO_3$로 삼방정계이며 탄산칼슘의 광물이다. 밀도는 2.71 g/cm^{3}이고, 경도는 3이며, 색상은 흰색·무색·갈색을 띤다. 유리광택을 내며 조흔(條痕)색은 흰색, 쪼개지는 면은 {1011}이다. 아라고나이트와 동질이상인 관계에 있으며, 이보다 원자배열은 더 조잡하다. Ca은 Mn에 의해서 연속적으로 완전히 치환되고, 부분적으로 소량의 Fe, Mg 등에 의해서 치환되는 경우도 있다. 용도로는 시멘트를 비롯한 각종 공업원료로 사용되며, 투명도가 높으므로 관찰하기가 매우 쉽다.

(2) Aragonite(아라고나이트)

아라고나이트는 칼슘의 탄산염광물의 하나로 화학조성식은 $CaCO_3$이며 사방정계이다. 또한 유리광택이 나고 조흔색은 흰색이다. 밀도는 2.9 g/cm^{3}이고, 경도는 3.5~4이며, 쪼개지는 면은 {010}이다. 색상은 무색, 흰색·담녹색·노랑·보라·파랑 등을 띤다. 자형은 육각기둥모양으로써, 방해석과 동질이상관계에 있으며 고압하에서 방해석보다 안정하다고 추측된다. 칼슘(Ca)의 일부는 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 납(Pb) 등으로 치환되기도 한다.

(3) Brucite(부루사이트)

부루사이트는 수활석계 광물의 일종으로서 화학식은 $Mg(OH)_2$이며, 마그네슘의 수산화물이다. Mg은 Mn, Ni 등에 의해서 연속적으로 치환되며, 밀도는 2.4 g/cm^{3}이고, 경도는 2.5이다. 쪼개지는 면은 {0001}이며, 소성, 가절성이 있다. 조흔색은 백색이며, 자형은 육각판상이다. 부루사이트의 성질은 물에는 거의 녹지 않으나 암모늄염과 산을 포함한 수용액에는 녹아 약한 알칼리성을 띤다. 금속마그네슘의 원료, 중유보일러의 부식방지제, 아황산가스로 인한 공해방지제, 설사약 등으로 쓰이고 있다.

수집자료명	1. William H. Hartt, Charles H. Culberson, and Samuel W. Smith, "Calcareous Deposits on Metal Surfaces in Seawater-A Critical Review", 2. J. S. Luo, R. U. Lee, T. Y. Chen, W. H. Hartt and S. W. Smith,"Formation of Calcareous Deposits Under Different Modes of Cathodic Polarization"
정보수집내용	1. CORROSION, Vol. 40, No. 11, pp. 609~618, 1984 2. CORROSION, Vol. 47, No. 3, pp. 189~196, 1991

수집정보

해수에서 음극방식을 적용하면 음극표면에서는 용존산소 환원반응과 수소발생 반응이 일어난다. 즉, 음극표면의 계면에서는 OH^- 이온의 발생은 증가하고 H^+은 감소하므로, 음극금속과 용액계면에서의 pH는 OH^-의 생성과 확산 또는 대류에 의해 OH^-의 소모에 따라 변화되고, 온도, 유속, 용액의 구성 등도 금속과 용액계면사이의 pH에 영향을 미친다.

해양에서의 pH는 대기중의 CO_2용해반응에 의하여 지배된다. 즉 CO_2분자가 물에 용해될 때, 물분자와 결합하여 H_2CO_3를 형성한다. Fig. 6.1에서와 같이 중성의 해양에서는 용해된 CO_2의 90% 이상이 HCO_3^-, 다음으로 H_2CO_3, CO_3^{2-}의 순서로 존재한다. 이로 인하여 용해된 CO_2는 해수의 pH를 감소시키지만 해수중의 다른 이온성분으로 인하여 pH는 약 7.8로 유지되고 있다.

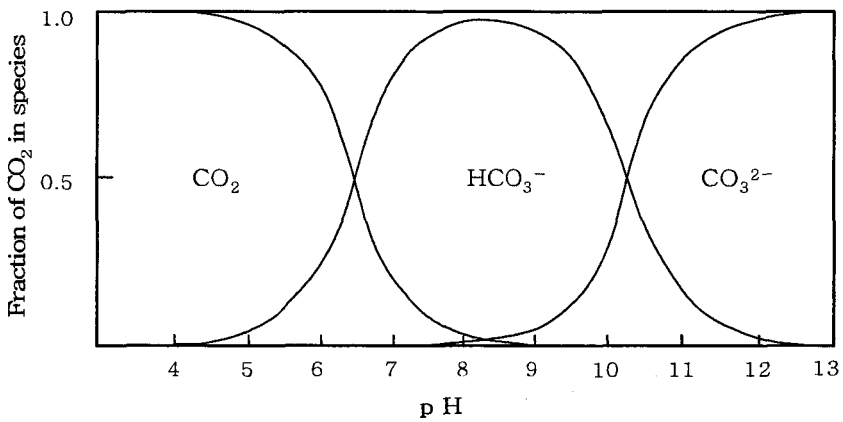


그림 6.1 Distribution of dissolved carbon species in seawater as a function of pH.

<표 6.1>은 전착물의 조성성분을 나타내는 것으로 높은 전류밀도에서 Mg의 함유량이 많이 나타나고 있으며, 주로 $Mg(OH)_2$와 미량의 $MgCO_3$로 구성된 것을 나타낸다.

수집정보

표 6.1 Analysis of calcareous deposit

Ion (%)	Current density (mA/cm^2)			
	0.54	1.08	1.85	4.31
Na	0.72	0.85	0.78	1.03
Fe	3.78	3.46	2.60	2.12
Si	0.65	1.77	1.30	0.41
Cl	0.44	0.84	0.76	0.55
CO_3	44.62	32.62	29.66	14.70
Ca	28.91	20.88	17.54	6.73
Mg	6.51	13.53	18.00	29.47
Sr	0.14	0.06	0.04	0.006
OH^-	8.37	18.18	23.55	38.52

한편 $CaCO_3$는 해양에서 칼사이트(Calcite) 또는 아라고나이트(Aragonite)의 두 가지 상태로 존재하게 된다. 이론적으로 해수 중에서 Calcite는 2~7 mol%의 $MgCO_3$를 포함할 수 있지만, 이와 같은 Mg함유량이 적은 Mg-calcite가 해수 중에서 가장 안정한 $CaCO_3$이고 용해도 해수 중에서 순수한 $CaCO_3$보다 약 22%정도 적다.

비록 적은량의 Mg-calcite가 해수 중에서 가장 안정한 탄산염 형태일지라도, 침지와 결정생성은 Mg이온에 의하여 강하게 억제되고 있으므로 해수 중에서는 Aragonite가 주로 석출하게 된다. Aragonite는 또한 Mg이온으로 인하여 핵형성이 지연되지만 Calcite보다는 적게 지연된다. Mg이온은 Aragonite의 핵형성 단계까지는 핵형성을 억제하지만 핵이 형성된 이후에는 관여하지 않는다. 또한 Aragonite의 핵형성과 결정의 성장은 인산염과 다양한 유기화합물에 의해서도 억제된다.

해양에서의 탄산염(CO_3^{2-})과 수산염(OH^-)의 포화정도는 수온, 수압, 염분과 같은 물리적 요인과 무기탄소의 농도에 의하여 변화되는 pH에 의해 지배를 받는다.

표층의 해수에서는 식(1)과 같은 광합성에 의하여 유기물질을 생성하는 과정에서 CO_2를 소모한다.

수집정보

$CO_2 + H_2O \rightarrow CH_2O + O_2$ (1)

이와 같은 광합성 작용은 표층 해수의 CO_2농도를 감소시켜 표층해수의 pH를 약 8.1정도로 증가시킨다. 열역학적인 관점으로 $CaCO_3$ 화합물의 석출이 용이한 조건으로 있으나 해수중에 용존되어 있는 Mg이온에 의하여 억제되고 있다.

심해에서는 유기생명체가 사멸 침적되면서 식(1)의 역반응과 같은 호흡반응이 일어나고 유기생물체의 화합물은 박테리아에 의하여 분해된다. 즉 CO_2의 농도가 증가하여 pH는 떨어지게 되어 식(2)와 같이 $CaCO_3$를 용해한다.

$CaCO_3 + H_2CO_3 \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO^-$ (2)

수집자료명	H. R. England and R. H. Heidersbach, "The Effect of Water Depth on Cathodic Protection of Steel in Seawater"
정보수집내용	Paper No. 172, Presented at Corrosion/82, March 22~26, Houston, 1982

수집정보

해수의 용존염 중에는 Ca^{2+}, CO_3^{2-}이 존재하고, 이들은 서로 결합하여 중성의 $CaCO_3$분자를 형성하며 침적하게 된다. H^+은 Ca^{2+}보다 반응속도가 빠르기 때문에 우선적으로 CO_3^{2-}와 결합하여 HCO_3^- 또는 H_2CO_3을 형성하게 된다.

용액이 산성이면 많은 양의 H^+이 존재하고, 이들 이온은 CO_3^{2-}과 결합하기 때문에 CO_3^{2-}이 Ca^{2+}과의 결합은 상대적으로 억제되어 H_2CO_3을 형성하며 침적된다. 용액이 중성으로 변함에 따라 H^+이온의 감소는 결합된 H_2CO_3의 해리로 인하여 CO_3^{2-}이온을 형성하고 이는 Ca^{2+} 이온과 결합하여 $CaCO_3$를 형성하며 침적된다. 결과적으로 해수의 pH가 감소하면 $CaCO_3$는 용액의 상태로 존재하고, pH가 증가하면 석출하게 된다. 이때 석출된 $CaCO_3$ 침적물의 용해는 반응성이 좋은 H^+이온이 $CaCO_3$ 화합물을 Ca^{2+}이온과 HCO_3^- 로 해리 시킨다(식(3)참조).

$H^+ + CaCO_3(sediment) \rightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-$ (3)

해양표면은 CO_2농도가 적어 적은 양의 H^+가 존재하기 때문에 $CaCO_3$ 전착물이 석출된다. 그러나 수심이 깊어짐에 따라서 CO_2의 양 증가로 H^+이온이 증가한다. 따라서 표층에서 형성되었던 $CaCO_3$가 용해하게 된다.

수집자료명	S-H. Lin, S. C. Dexter,, "The Effect of Water Depth on Cathodic Protection of Steel in Seawater"
정보수집내용	CORROSION, Vol. 44, No. 9, pp. 615~622, 1988

수집정보

일반적으로 전착물의 형성은 핵형성과 성장과정으로 이루어지며 전착물의 형성에 영향을 미치는 주요인자는 전위, 전류밀도, 수온, 수압, 해수의 성분, 유속, 금속표면의 상태 등이며, 이들 인자들의 영향을 살펴보면 다음과 같이 정리할 수 있다.

1) 전위의 영향

해수는 적절한 농도의 무기이온(Ca^{2+}, Mg^{2+}, HCO_3^-)을 포함하고 있으며, 전착물은 이러한 무기이온의 분극, 용존산소농도분극의 혼합작용으로 석출되므로 전위와 전류밀도는 전착물의 석출에 밀접한 영향이 있다. <그림 6.2>는 정전위로 분극 할 때의 전류밀도 감소를 보여주고 있다. 즉 일정시간이 지나면 전류밀도가 급격히 감소하여 일정하게 된다.

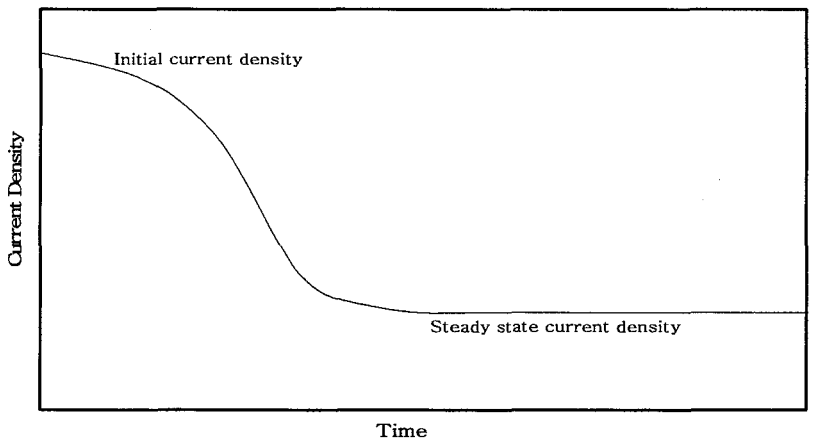


그림 6.2 Decrease in current density cathodically protected steel surface

몇몇 이온(Na^+, Si^{+4}, Cl^-)의 농도는 전류밀도에 대하여 서로 독립되어 있으며, 다른 이온(Fe^{2+}, CO_3^{2-}, Mg^{2+}, Sr^{2+}, OH^-)은 전류밀도에 의존하는 경향이 있다. 전류밀도의 증가와 함께 Fe이온의 농도 감소는 음분극 증가에 따른 철의 부식속도 감소를 의미한다. 그러나 음극전류에 의하여 영향을 받는 이온은 금속표면에서 전해질의 pH를 증가하는 역할을 한다.

2) 해수의 화학적 조성

$CaCO_3$의 침적에 영향을 미치는 해수의 화학성분 중 주된 요소는 유기탄소의 농도이다. Chave, Suess는 해수에 Na_2CO_3을 첨가하여 pH를 증가한 이후 시간의

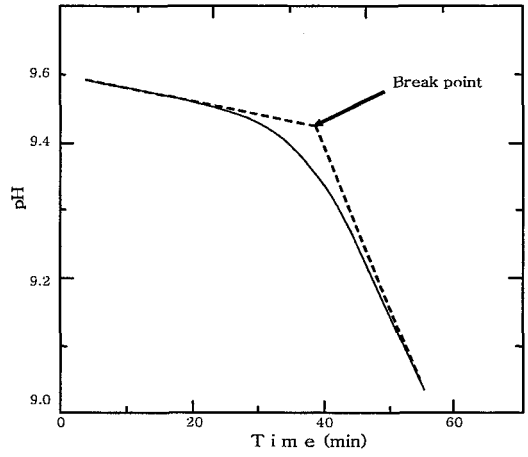


그림 6.3 pH decay of seawater sample with Na_2CO_3 addition

경과에 따라서 $CaCO_3$석출에 의하여 pH가 급격히 낮아지는 것을 확인하였으며, 이 점을 Break point라고 한다. <그림 6.3>은 전형적인 Break point 이후에 $CaCO_3$의 침적의 시작과 함께 pH가 급격히 떨어지고 있음을 나타내고 있으며, <그림 6.4>는 해수의 유기탄소농도 함수에 대한 Break point 발생시간을 나타내고 있다. <그림. 6.4>에서 보는 바와 같이 탄소농도의 증가에 따른 Break point가 지연되는 것은 $CaCO_3$핵에 유기탄소의 흡착작용 때문이다. 일반적으로 해양에서 유기탄소농도는 0.4~3 mg/l이고 연안 지역은 대양보다 높다.

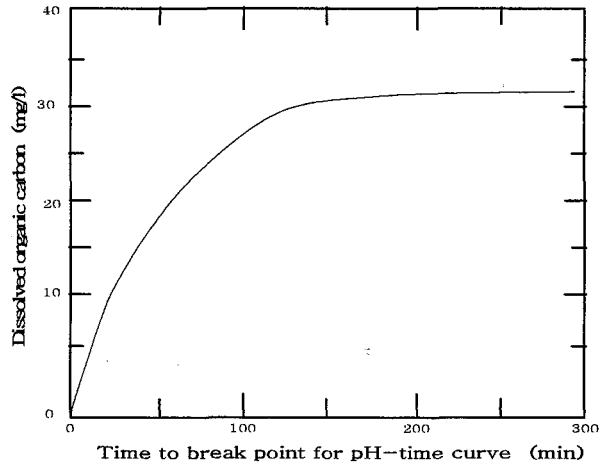


그림 6.4 Plot of the break point for pH decrease as a function of the organic carbon concentration of seawater

3) 해수의 온도

일반적으로 해수의 수온은 극지역의 수온이 -3 ℃ 적도지역의 수온은 대략 30 ℃정도이다. 해양구조물에서 음극방식 적용시 필요한 전류값은 극지역인 북해연안이 맥시코만 보다 많이 필요하다. 또한 온도 증가에 따라 이온의 운동도 증가하기 때문에 전착물 형성을 위한 핵의 형성과 석출속도가 빨라진다. 또한 $Mg(OH)_2$의 용해도는 온도 증가에 따라 증가하는 반면에 $CaCO_3$의 용해도는 감소하기 때문에 일반적으로 온도가 낮은 곳의 석출물은 Ca/Mg비가 적게 된다. 또한 낮은 온도에서 $CaCO_3$는 주로 Calcite로 존재하며, Mg이온은 $CaCO_3$의 핵형성과 성장을 억제하기 때문에 석출속도가 늦어진다.

4) 해수의 수압

해수의 수압에 따라서 전착물을 형성하는 다양한 무기화합물의 포화정도는 변한다. <그림. 6.5>와 <표 6.2>는 수심에 따른 각종 화합물의 포화정도를 나타내고 있으며, 여기서 보는 바와 같이 표층보다는 수심이 깊은 곳에서 같은 양의 전착물을 형성하기 위해서는 금속과 용액 계면사이의 pH를 증가하여야 한다. 즉, 많은 음극전류의 공급이 필요하다.

압력에 따른 전착물의 영향에 대한 조사에서 England. et al은 수중 및 표층에 관계없이 주로 Mg으로 구성되어 있는 것을 보고하였다. 그러나 Finnegan과 Fischer는 수중의 고압(100 Bar)과 표층의 대기상태에서 형성된 전착물의 Ca/Mg비의 명확한 차이는 없는 것으로 보고하였으며, 현재까지 수압에 따른 전착물의 성분의 분포는 명확하게 확립되어 있지는 않은 상태이다.

표 6.2 Selected values of solubility products of carbonates and hydroxides

Solubility products at 35 ‰ salinity (mol/kg seawater)				
Compound	25℃		2℃	
	1 atm	400 atm	1 atm	400 atm
Calcite	4.6×10^{-7}	8.1×10^{-7}	4.8×10^{-7}	10.1×10^{-7}
Aragonite	6.7×10^{-7}	-	-	-
$Mg(OH)_2$	4.5×10^{-10}	-	2.8×10^{-10}	-
$MgCO_3 \cdot 3H_2O$	3×10^{-4}	-	-	-
$SrCO_3$	5×10^{-7}	-	-	-

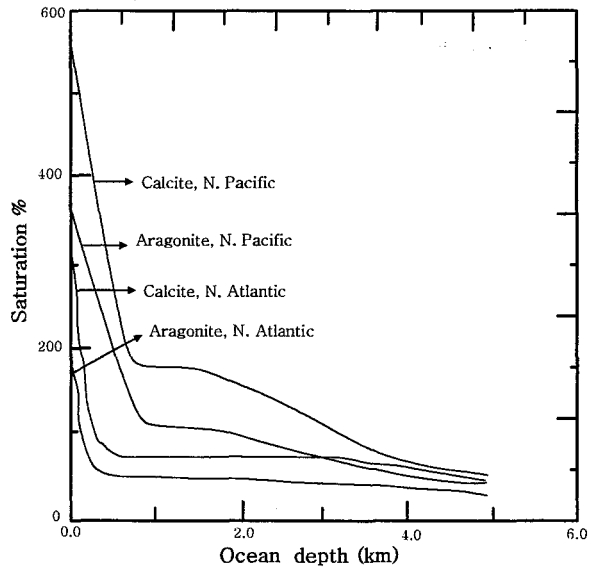


그림 6.5 Degree of saturation as a function of depth for calcite and aragonite

5) 해수의 유속

해수 중 전착물의 형성시 금속과 전해질사이의 상대운동의 증가는 금속표면과 접해있는 확산층 장벽의 두께를 감소하여 반응물의 이동을 증가시킨다. 그러므로 음극반응의 매개체가 되는 전해질용액의 유속이 증가하면 전착피막이 아직 형성되지 않는 음극표면을 정해진 음극전위로 유지하기 위해서는 전류밀도를 증가해야 한다.

<그림 6.6>은 일정한 음극방식 전위를 유지하기 위하여 서로 다른 유속상태의 금속표면에서 pH 변화를 나타내고 있다. 즉 유속에 따라서 확산층 내부의 pH는 밀접한 영향을 받기 때문에 형성된 전착물 특성에 밀접한 관계가 있다고 할 수 있다. 또한 유동하는 물에서 형성된 전착물이 정지된 환경에서 형성된 전착물보다 좋은 특성을 가질지라도 <그림 6.7>에서 보는 바와 같이 유속의 증가에 따라 전착물의 두께는 감소하고 있음을 확인할 수 있다. 따라서 한계유속이상에서 전착물의 형성은 어렵고, 전착물이 형성되었을지라도 내구성이 떨어지게 된다.

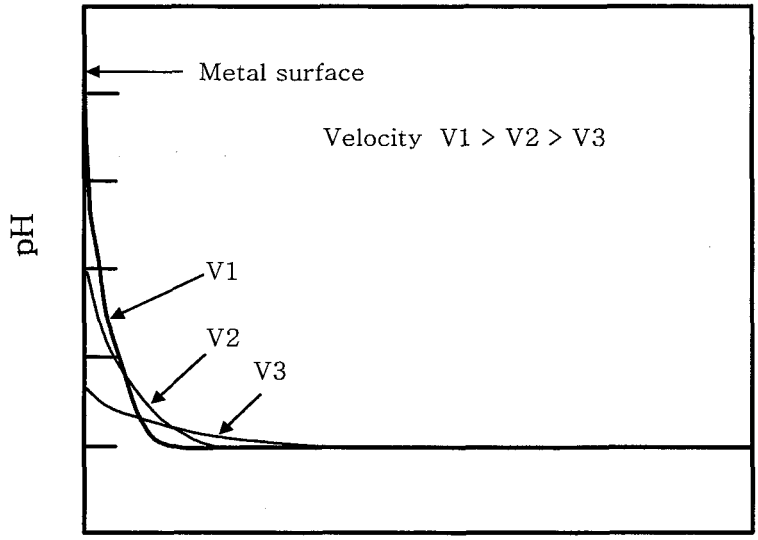


그림 6.6 Schematic representation of pH profiles near the surface of a film-free, cathodically polarized metal at three water velocities

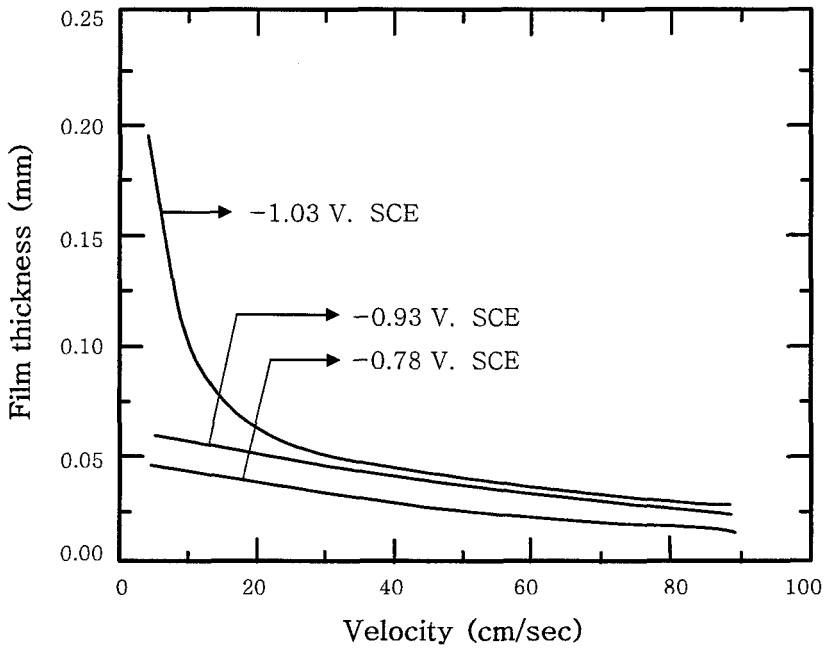


그림 6.7 Plot of Calcareous deposit film thickness as a function of normal seawater velocity

제 7장 참고문헌

1. M. J. Walker, C. J. Abbott, C. Arya, Ing. G. Barba, L. Brankley, B. Burgan, R. Cox, P. Keel, P. Pedeferri, M. West, "Guidance on the use of stainless steel reinforcement", Technical Report No. 51, 1998
2. 이경황, 류한진, 이명훈, "전위조건에 따라 형성된 Calcareous deposit의 특성고찰", 「한국해양대학교 부식방식공학연구소 연구논문집, 제2권, pp.1-14, 한국해양대학교 부식방식공학연구소, 1999
3. 류한진, 이명훈, "해수중 메쉬전착기술에 의한 강판표면에 형성한 전착물과 방식효과", 「한국부식학회지, 제4권, 제29호, pp.240-250, 한국부식학회, 2000
4. 김광근, 이명훈, 문경만, "모사세공액(Ca(OH)2))에 첨가된 염분과 인히비터가 철근의 부식거동에 미치는 영향에 관한 전기화학적 연구", 「한국부식학회지」, 제29권, 제4호, pp.223-231, 한국부식학회, 2000
5. 류한진, 윤용섭, 김기준, 문경만, 이명훈, "천연해수중 전착법에 의해 제작한 Calcareous 석출막의 형성구조와 방식특성,「한국해양대학교 해양과학기술논문집, 제10권, 제1호, pp.23-30, 한국해양대학교 해양과학기술연구소, 2001
6. Ki-Jun Kim, Seung-Chan Kim, Myung-Hoon Lee, Kyung-Man Moon, "On the Determinaton of Required Current Density for Designing the Galvanic Cathodic Protection of Steel Structures in Marine Environment", 「한국해양대학교 해양과학기술논문집」, 제11권, 제1호, pp.485-490, 한국해양대학교 해양과학기술연구소, 2002
7. 이찬식, 이명훈, "천연 및 인공해수를 이용하여 제작한 환경친화적인 전착코팅막의 형성 특성", 「한국박용기관학회지」, Vol.28, No.6, pp.1000-1009, 한국박용기관학회, 2004
8. 이찬식, 배일용, 김기준, 문경만, 이명훈, "천연해수 중 전류밀도 변화에 따라 형성된 환경친화적인 전착 코팅막의 특성 분석",「한국표면공학회지」, Vol.37, No.5, pp.253-262, (사)한국표면공학회, 2004
9. Dr. Stephen R Yeomans, "Corrosion Protection for Steel in Concrete The Case for Galvanizing", 6th Asia Pacific General Galvanizing Conference, Cairns Australia, May 2005, , p. 1~26, 1.1
10. Safaa Alhassn, Rob Ehite, "Performance of Galvanized Reinforcement in Concrete in Tropical Marine Environments", 6th Asia Pacific General Galvanizing Conference, Cairns Australia, May 2005, p. 1~17, 1.7
11. P Sanders, "Galvanised Reinforcing Steel and Accessories in Buildings - So Who Needs Them?", 6th Asia Pacific General Galvanizing Conference, Cairns Australia, May 2005, p. 1~4, 2.1

12. 김광근, 이명훈, 문경만, "염분과 인히비타를 첨가한 모사세공용액이 철근의 부식거동에 미치는 영향에 관한 전기화학적 연구", 한국부식학회지, 2000
13. 전대희, 문경만, 백태실, 강종호, "해수중에 침지된 콘크리트의 철근의 분극특성-해수와 해사가 혼입된 콘크리트의 철근의 방식연구", 한국부식학회지, 21권, 제1호, p. 3~11
14. Ozaki, S. Sugata,(N), "Sixty-year-old concrete in a marine environment", ACI, SP 109-26, p. 587~597
15. Swamy, R. N., Koyama, S., Arai, T. and Kikami, N.,"Durability of steel reinforcement in marine environment", ACI, SP 109-7,p. 147~161
16. 工藤矩弘 "海洋構造物における鐵筋コンクリートの腐蝕と防蝕", 防蝕技術, 弟8, pp 462~470. 1984
17. 工藤矩弘"コンクリート中の鐵筋の腐蝕と防蝕"材料と環境, 弟42卷, 弟7号, pp 462~471. 1993.
18. 宮川豊章 "コンクリート構造物の耐久性の問題點とその對策", コンクリート工學, 弟32卷, 弟8号, pp 73~80.
19. 岸谷孝一, 西澤紀助 他 編, "コンクリート 構造物の耐久性シリス, 鐵筋 耐蝕の診斷", 技報堂出版, pp 25~106.
20. 오병환, 엄주용, 권지훈, "에폭시 도포철근의 내부식성에 관한 실험적 연구", 한국콘크리트 논문집, 1992. 12, pp 161~170.
21. Franz Pruckner, Asker,"Conductive Mineralic Coating For Electrochemical Corrosion Protection of Steel Reinforcement In Concrete", United States Patent, US 6,855,199 B1, 2005.
22. 日本コンクリート工學協會 "コンクリート構造物の劣化および補修事例集", 1996
23. 横田 優, 浮田和明, 態田試, "電着技術を利用したコンクリート構造物の防蝕及び補修について "土木學會 第42回年大學術講演會, 第5部, 1987, pp 504~505
24. 김성수, 김홍삼, 김진철, 김종필, 발광필, "희생양극방식을 응용한 콘크리트 중의 철근의 전기방식 효과",「한국콘크리트학회 봄 학술발표회 논문집」, p.87~92, 한국콘크리트학회, 2001
25. 김성수, 김홍삼, 김종필, "희생양극재의 매입에 의한 콘크리트 중의 전기방식 효과",「한국콘크리트학회 가을 학술발표회 논문집」, p.1207~1212, 한국콘크리트학회, 2001
26. 白山 和久, "LCC(Life Cycle Cost) の考え方と事例紹介" —スチンレス構造建築協會, p 21~25, スチンレス建築, 1998
27. 小林一輔, コンクリートが危ない, 岩波新書, p.2 (1999)
28. D. Strak and W.Perenchio; The performance of galvanized reinforcement in concrete bridge decks, 和田次郎譯, 鉛と亞鉛, No.72 (1976)
29. A. Macias and C. Andrade; J. Br. Corrosion, 22, p.113 (1987)

30. M. T. Blanco, C. Andrade and A. Macias; J. Br. Corrosion, 19, p.41 (1984)
31. W. G, Hime and M. Machin : Corrosion, 49, p.858 (1993)
32. K. L. Lin, M. T. Tsai and C. H. Wu; Proc. of 5th Asian-Pacific General Galvanizing Conference, Busan, Korea, p222-232 (2001)
33. 荒井康夫 : セメントの材料科學, p.244, 大日本圖書 (1984)
34. J. P. Broomfield : Corrosion of Steel in Concrete, p.7, E & FN Spon, London (1997)
35. X. G. Zhang : Corrosion and Electrochemistry of Zinc, p.357, Plenum Press (1996)
36. M. Pourbaix : Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, 2nd Edition, National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1974
37. 兼松秀行, 沖猛雄 : コンクリート中の銑筋の腐食, 診斷と補修の現狀について,鉛と亞鉛, No.222, p13~24 (2001)
39. H. Kanematsu, K. Murakami, R. Ichino & T.Oki : Cyclic Voltammograms of hot Dip Galvanized Steels in Concrete Solution And Their Change with pH, The Proceeding of the 5th Asian-Pacific General Galvanizing Conference. p.201~208 (2001)
40. K. Murakami, H. Kanematsu, R. Ichino & T.Oki : Hot Dip Galvanized Steel Coated By Calcium Compounds And It's Corrosion Characteristics in Concrete Environment, The Proceeding of the 5th Asian-Pacific General Galvanizing Conference. p.209~221(2001)
41. A. A. sagues : Mechanism of Corrosion of Epoxy-Coated Reinforcing Steel in Concrete, p.3, Final Report Prepared for Department of Transportation in Cooperation with the Federal Highway Administration, WPI 0510543, College of Engineering, University of South Florida (1991)
42. D. F. Hassonand, C. R. Corwe. "Materials for Marine System and Structures", Vol. 28, Academic press, (1998)
43. NACE International, "Cost of Corrosion : $300 Billion a year", MP, Vol. 34, No. 6, p. 5, 1995
44. William H. Hartt, Charles H. Culberson, and Samuel W. Smith, "Calcareous Deposits on Metal Surfaces in Seawater-A Critical Review", CORROSION, Vol. 40, No. 11, pp. 609~618, 1984
45. K. E. Mantel, W. H. Hartt and T. Y. Chen, "Substrate, Surface Finish, and Flow Rate Influences on Calcareous Deposit Structure", CORROSION, Vol. 48, No. 6, pp. 489~499, 1992
46. R. U. Lee and J. R. Ambrose, "Influence of Cathodic Protection Parameters on Calcareous Deposit Formation", CORROSION, Vol. 44, No. 12, pp. 887~891, 1988
47. 阿部正美, 海洋及び港湾構造物における防蝕及び補修法に関する研究, 運 輸省

港湾技術研究所 構造部, 1998
48. (財)日本規格協會, "防蝕技術 マニュアル", 三美印刷(株), p. 33, 1984
49. 日本腐蝕防蝕協會, 腐蝕防蝕工學槪論, pp. 1~37
50. 田大熙, 實用防蝕工學, 太和出版社, pp. 18~32, 1990
51. J. S. Luo, R. U. Lee, T. Y. Chen, W. H. Hartt and S. W. Smith, "Formation of Calcareous Deposits Under Different Modes of Cathodic Polarization", CORROSION, Vol. 47, No. 3, pp. 189~196, 1991
52. K. Stowe, "Ocean Science", pp. 300~305, John wiley & sons. Inc, 1983
53. H. R. England and R. H. Heidersbach, "The Effect of Water Depth on Cathodic Protection of Steel in Seawater", Paper No. 172, Presented at Corrosion/82, March 22~26, Houston, 1982
54. J. E. Finnegan and K. P. Fischer, "Calcareous Deposit : Calcium Magnesium Ion Concentration", Paper No. 581, Presented at Corrosion/89, April 17~21, Houston, 1989
55. S. L. Wolfson, W. H. Hartt, "An Initial Investigation of Calcareous Deposits Upon Cathodic Steel Surfaces in Sea Water", CORROSION, Vol. 37, No. 2, pp. 70~76, 1981
56. M. H. Lee, H. J. Ryu, "Surface Coating Method of Environment-Friendly Calcareous Deposit formed in Natural Seawater", Fourth International Symposium on Biomimetic Materials Processing, Vol. 4, p. 94, 2004
57. H. J. Ryu, M. H. Lee, "Electro-deposit formed by Mesh-Electrodeposition Technology on Steel Plate in Seawater and Their Corrosion resistance", J. of the Corrosion Science Society of Korea, Vol. 29, No. 4, p. 241, 2000
58. C. S. Lee, Y. J. Kim, K. J. Kim, M. H. Lee, "Calcareous Deposit Films Prepared in Seawater and their Properties Analysis", Proceedings of the Korean Institute of Surface Eng. Spring Annual Conference, p. 30, 2003
59. R. A. Humble, "Cathodic Protection of steel in seawater with magnesium anodes", CORROSION, Vol. 4, No. 7, p. 358, 1948
60. R. A. Berner, "The Role of Magnesium in the Crystal Growth of Calcite and Aragonite from Sea Water", Geochimica et Cosmochimica Atca, Vol. 39, p. 489, 1975
61. 이찬식, 이명훈, "천연 및 인공 해수를 이용하여 제작한 환경친화적인 전착 코팅막의 형성 특성", 한국박용기관학회지 제28권, 제6호, pp. 1000~1009, 2004
62. 이찬식, 배일용, 김기준, 문경만, 이명훈, 천연해수 중 전류밀도 변화에 따라 형성된 환경친화적인 전착 코팅막의 특성 분석, 한국표면공학회 제37권, 제5호, pp. 253~262, 2004
63. J. R. Ambrose and R. U. Lee, Paper No. 60, CORROSION 1983, NACE,

Houston, Texas, 1983
64. A. Katz, "The Interaction of Magnesium with Calcite during Crystal Growth at 25~90℃ and one Atmosphere", Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 37, p. 1563, 1973
65. L. N. Plummer ad F. T. Mackenzie, American Journal of Science, No. 274, 1974
66. M. M. Kunjapur, W. H. Hartt, and S. W. Smith, "Influence of Temperature and Exposure Time Upon Calcareous Deposits", National Association of Corrosion Engineers, Vol. 43, No. 11, pp. 677~679, November 1987

주 의 사 항

1. 본 보고서는 국토해양부가 출연하고 한국건설교통기술평가원에서 위탁시행 한 건설기술혁신사업의 최종 연구보고서입니다.
2. 본 보고서의 내용을 발표할 때에는 반드시 국토해양부가 출연하고 한국건설교통기술평가원에서 위탁시행 한 건설기술혁신사업임을 밝혀야 합니다.
3. 국가보안 차원에서 필요하다고 인정되는 내용은 대외적으로 발표 및 공개하여서는 아니됩니다.

본 보고서와 관련하여 문의를 원하시는 분은 아래의 문의처로 연락을 주시기 바랍니다.

■ 문의처 : 한국건설교통기술평가원 TEL 031)381-6311
비앤티엔지니어링(주) TEL 02)6447-1004
한국해양대학교 TEL 051)410-4264

R&D / 06건설핵심D08

용융도금 및 해수전착코팅에 의해 제작한 콘크리트 강화용 방식철근재료의 실용적 개발 최종보고서

■ 발행일 / 2010. 03. 15.

■ 발행처 / 비앤티엔지니어링(주)
서울시 서초구 서초동 1487-32 디유빌딩 1층
TEL : 02-6447-1004(대)

■ 인쇄처 / 재경카피