

16CTAP
-C11506
7

CO₂와
Cl⁻이온
고정
유기계
아민카르
복실을
사용한
철근콘크
리트구조
물의
부식제어
보수기술

최
종
보
고
서

2018

국
토
교
통
부
국토교통과학기술진흥원

국 토 교 통 부 R&D Report

보안 과제(), 일반 과제(○) / 공개(○), 비공개()

국토교통기술촉진연구 사업 제2차 연도 최종 보고서

R&D / 16CTAP-C115067

CO₂ 와 Cl⁻ 이온 고정
유기계 아민카르복실을 사용한
철근콘크리트구조물의 부식제어 보수기술
최종보고서

2018. 8. 28.

주관연구기관 / (주)한양이엔씨

국 토 교 통 부
국토교통과학기술진흥원

제 출 문

국토교통과학기술진흥원 귀하

‘CO₂ 와 Cl⁻ 이온 고정 유기계 아민카르복실을 사용한 철근콘크리트구조물의 부식제어 보수기술’(연구개발 기간 : 2016. 6. 24 ~ 2018. 6. 23) 과제의 최종보고서 7부를 제출합니다.

2018. 8. 28.

주관연구기관명 : (주)한양이엔씨 (대표자) 유 조 영



주관연구기관책임자: 류 화 성

참여연구원 : 신 상 현

참여연구원 : 윤 자 영

국토교통부소관 연구개발사업 운영규정 제38조에 따라 최종보고서 열람에
동의합니다.

보고서 요약서

과제 고유 번호	16CTAP -C115067	해당 단계 연구 기간	2017.06.24. ~2018.06.23	단계구분	2/2
연구사업명	중사업명	국토교통연구개발사업			
	세부사업명	국토교통기술촉진연구			
연구과제명	대과제명				
	세부과제명	CO ₂ 와 Cl ⁻ 이온 고정 유기계 아민카르복실을 사용한 철근콘크리트 구조물의 부식제어 보수기술			
연구책임자	류 화 성	해당단계 참여 연구원 수	총: 3 명 내부: 3 명 외부: 명	해당단계 연구개발비	정부: 50,000 천원 기업: 17,000 천원 정부 외: 천원 계: 67,000 천원
		총 연구기간 참여 연구원 수	총: 3 명 내부: 3 명 외부: 명	총 연구개발비	정부: 100,000 천원 기업: 34,000 천원 정부 외: 천원 계: 134,000 천원
연구기관명 및 소속 부서명	(주) 한양이엔씨 연구개발팀			참여기업명	
국제공동연구	상대국명:			상대국 연구기관명:	
위탁연구	연구기관명:			연구책임자:	
CO₂ 와 Cl⁻ 이온 고정 유기계 아민카르복실을 사용한 철근콘크리트구조물의 부식제어 보수기술의 개발을 위하여 연구를 진행한 결과, 다음과 같은 성과를 획득함. ● 기술개발에 관한 지식재산권 획득 : 특허출원 3건 ● 기술의 진보성에 대한 학계로부터의 객관적 인정 : SCI(E) 국외게재논문 2건, 국내게재논문 1건, 학술발표논문 2건 ● 개발기술의 제품 구현 가능성 판단 근거 : 시제품 1건 ● 시제품에 대한 공인기관으로부터의 성능 객관성 확보 : 공인시험성적서 2건 ● 개발기술의 시공법 및 제품성능 확보 : 공정메뉴얼(유지관리 지침포함) 1건				보고서 면수 : 84	

〈 국문요약문 〉

연구의 목적 및 내용	◎ 연구 목적 본 기술의 최종목표는 철근콘크리트 구조물의 열화를 방지하기 위한 CO2 와 Cl- 이온 고정 유기계 아민카르복실을 사용한 철근콘크리트구조물의 능동적 부식제어 보수기술을 개발하는 것으로, 콘크리트의 역학성능 및 내구성능에 악영향을 주는 열화현상의 메커니즘을 규명 함과 동시에 부식제어 원천 소재인 고 알칼리성과 CO2와 Cl- 이온을 고정하는 특성을 갖는 친환경 유기계인 아민카르복실 유도체를 사용하여 콘크리트 구조물의 부식을 억제하는 보수기술을 개발. ◎ 연구 내용 본 연구는 새로운 형태의 능동 보수기술 개념을 적용하여 기술의 실용화 가능성을 확인 하는 ‘이론적 고정화 메커니즘 규명’ 을 목표로 함. 기존기술의 철근콘크리트 구조물 열화 를 방지하기 위한 무기계 방청제 중심의 수동적 보수기술에서 고 알칼리성과 CO2와 Cl-이온을 고정하는 특성을 갖는 친환경 유기계인 아민카르복실 유도체를 사용하여 콘크리트 구 조물의 부식을 억제하는 능동적 보수기술을 개발을 최종 목표로 하여 방식성능 검증하고, CO2와 Cl- 이온 고정화를 규명하고 이를 활용할 수 있는 원천기술과 실용화 기술을 개발할 계획임. ■ 철근 콘크리트 구조물 열화 메커니즘 규명 및 열화억제 기술 정립 ■ CO2와 Cl- 이온 고정화 부식제어 메커니즘 규명 ■ 아민카르복실의 Solution level 실험				
연구개발성과	◎ 지적재산권 및 연구개발실적 - 기술개발에 관한 지식재산권 확보를 위한 특허 출원 : 3건 - 기술의 진보성에 대한 학계로부터의 객관적 인정 : I.F 0.5이상 SCIE 국외게재논문 2건, 한국연구재단등재지 게재논문 1건, 국내학술발표논문 2건 - 개발기술의 제품 구현 가능성 판단 근거 : 시제품 1건 - 시제품에 대한 공인기관으로부터의 성능 객관성 확보 : 공인시험성적서 2건 - 제품성능 확보를 위한 시공법 정립 : 공정메뉴얼(유지관리지침포함) 1건				
연구개발성과의 활용계획 (기대효과)	◎ 기술적 측면 ■ 건설분야 유용 보수기술 수준의 향상 -CO₂ 및 Cl⁻ 이온 고정특성을 갖는 방청제 사용으로 부식제어 및 보수기술 향상 -친환경 첨단 건설재료의 원천기술 확보 ■ 사회 기반시설 (댐, 교량, 건축물, 수처리 시설물 등) 확대적용으로 유지보수 기술경쟁력 강화 -유지관리보수에서 발생하는 내구성 저하를 근본적으로 해결하는 기술력 확보 및 환경영향 저감, 성능향상, 재료설계기술을 모두 제공 ■ 기술개발을 통하여 지적재산권 획득가능 ■ 특허 및 신기술 개발을 통한 시장에서의 적극반영 및 활용이 가능 -유지 보수가 필요한 사회기반 시설 등에 개발기술의 현장적용성 증대 ■ 현장 적용레벨의 신뢰성 검증이 가능 -수요자 중심(기술수요처)의 검증을 통하여 실용화 방안 검증도 병행 가능 ◎ 경제·산업적 측면 ■ 고효율의 철근콘크리트 구조물의 능동적 보수기술 솔루션 제공 ■ 친환경 건설재료에 대응한 유기계방청제의 적극적 활용기대 ■ 성능기반설계 기술을 보급하여 직접적인 경제효과 창출 ■ 국내 건설 시장의 활성화 및 건설 산업의 수출 증대 ■ 유지관리분야의 신개념 기술인 유해이온 반응제어 소재원천기술 개발을 통한 전문인력 양성 및 일자리 창출 ◎ 사회·환경적 측면 ■ 시설물 보수·보강 분야에서 융합기술 및 첨단기술의 도입을 통한 선진적 유지관리기술 개발에 대한 사회적 요구에 부합 ■ 환경영향평가를 제공하여 건축재료에 친환경성을 제공 ■ 친환경 보수재료 수요의 증가와 해외 선진기술과 동등 이상의 기술력 확보를 통한 해외 진출 강화 및 신성장 건설산업 일자리 창출 기대 ■ 국내 사회기반시설의 유지관리비용 절감으로 인한 국가자산가치 증진 기대				
핵심어 (5개 이내)	염소이온흡착	이온고정	유해이온	유기계방청제	유지보수기술

〈 SUMMARY 〉

Purpose & Contents	◎ Purpose The goal of study develop active corrosion control maintenance technology of reinforced concrete structures using CO₂ and Cl⁻ ions fixed organic amine carboxylate, to prevent the deterioration of reinforced concrete structures. This In In this study, mechanism of deterioration is proved that adversely affect the mechanical properties and durability of concrete and technology is develop using that organic amine carboxylate can be fixed CO₂ and Cl⁻ ions. organic amine carboxylate is material that it is corrosion control of source materials and environmentally friendly alkaline. ◎ Contents This study confirm possibility of the practical use of the technique by applying the concept of a new type of active compensation techniques and identified theoretically immobilization mechanism. Existing technology is a passive compensation technique of using an inorganic corrosion inhibitor for preventing the reinforced concrete structures degradation. but goal of in this study develop active corrosion control maintenance technology of reinforced concrete structures using CO₂ and Cl⁻ ions fixed organic amine carboxylate, to prevent the deterioration of reinforced concrete structures. This study is have to prove corrosion protection efficiency and to identify fixing CO₂ and Cl⁻ ion source technology, it plans to develop original technologies and practical techniques that can be utilized. ■ To identify degradation mechanism and degradation Control Technology for reinforced concrete structures ■ To identify mechanism of CO₂ and Cl⁻ ions immobilized corrosion control ■ Solution level Experiment of amine Carboxylic				
	Results	◎ Intellectual Property Rights and Research Results - Patent application for securing intellectual property rights on technology development : 3 cases - Objective recognition from the academic community on the progressiveness of technology : I.F 0.5 or more SCIE 2 articles, Korea Research Foundation publication 1 article, Korea proceeding paper 2 articles - Based on the feasibility of product development technology : 1 prototype - Achieving performance objectivity from authorized institutions for prototype : 2 official test reports - Establishment of construction method to secure product performance: Process manual (including maintenance instructions) 1 case			
Expected Contribution	◎ Technical aspect ▪ Improve the level of technology useful complement construction sector ▪ Consolidation of competitive power about Maintenance technology through application of this study is extended at SOC(DAM, Bridge, building, water treatment structures) ▪ Through the technical development of intellectual property can be obtained ▪ It is possible to actively reflect and take advantage of the market through the development of new technologies and patent. ▪ Available for reliable verification of the application field level ◎ Economic and industrial aspects ▪ It provides highly efficient and proactive maintenance technology solutions about reinforce concrete construction ▪ Actively engaged expectations about organic corrosion inhibitor as environmental construction material ▪ Generating economic benefits through the dissemination of Performance Based Design Technology ▪ Activation of the construction industry and increasing exports of the domestic construction market ▪ Professional workforce and job creation through developing original technology for reaction control material for the harmful ion as new concept technology in maintenance ◎ Social and environmental aspects ▪ Match the social demand for development of advanced technology maintenance through fusion technology and the introduction of advanced technologies in maintenance ▪ Provide eco-friendly building materials through the Environmental Impact Assessment ▪ Increasing demand for environmentally friendly materials Maintenance, Strengthening overseas by securing foreign advanced technology and equal skills and expected job creation in growing construction industry ▪ Promotion expectations for national assets through maintenance costs of domestic infrastructure				
	Keywords	Chlorine ion Adsorption	Ion Fixation	Harmful ion	Organic Corrosion Inhibitor

< Contents >

Ch.1 Introduction of R&D project	7
Ch.2 Status of domestic and overseas technology development	15
Ch.3 Research content and achievements	19
Ch.4 Achievement of goal and contribution to related field	73
Ch.5 Plan to utilize R&D achievements	79
Ch.6 Information on overseas technology obtained in the period of research	81
Ch.7 Security rating of R&D achievement	81
Ch.8 Status of research facilities and equipment registered in the National Science and Technology Comprehensive Information System	81
Ch.9 Implementation of safety measures in laboratories based on R&D tasks	83
Ch.10 Representative research achievements of R&D project	85
Ch.11 Others	87
Ch.12 Reference	89

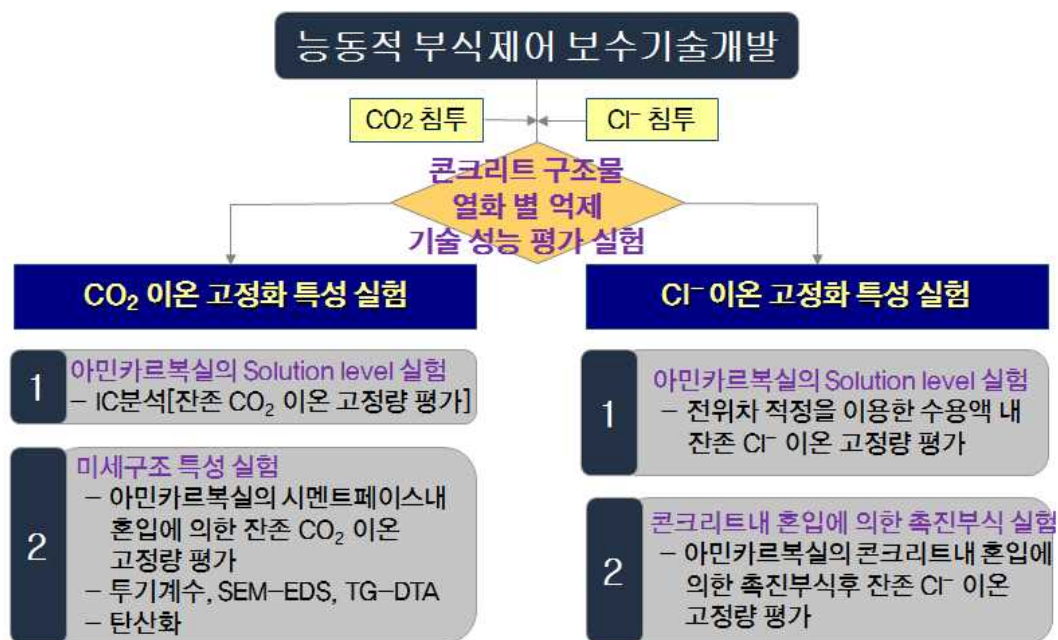
< 목 차 >

제1장 연구개발과제의 개요	7
제2장 국내외 기술 개발 현황	15
제3장 연구 수행 내용 및 성과	19
제4장 목표 달성도 및 관련 분야 기여도	73
제5장 연구개발성과의 활용 계획	79
제6장 연구 과정에서 수집한 해외 과학기술 정보	81
제7장 연구개발성과의 보안등급	81
제8장 국가과학기술종합정보시스템에 등록한 연구시설·장비 현황	81
제9장 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적	83
제10장 연구개발과제의 대표적 연구 실적	85
제11장 기타 사항	87
제12장 참고 문헌	89

제1장. 연구개발과제의 개요

1. 연구개발 목적

- 철근콘크리트 구조물의 열화를 방지하기 위한 CO_2 와 Cl^- 이온 고정 유기계 아민카르복실 을 사용한 철근콘크리트구조물의 능동적 부식제어 보수기술을 개발.
- 콘크리트의 역학성능 및 내구성능에 악영향을 주는 열화현상의 메커니즘을 규명함과 동시에 부식제어 원천 소재인 고알칼리성과 CO_2 와 Cl^- 이온을 고정하는 특성을 갖는 친환경 유기계인 아민카르복실 유도체를 사용하여 콘크리트 구조물의 부식을 억제하는 보수기술(방청제 및 방청모르타르)을 개발.



<그림 1.1> 연구개발 최종목표

2. 연구개발의 필요성

- 국내 사회기반시설의 현황
 - 2013년 기준으로 시설물의 안전관리에 관한 특별법(시특법)에 의해 관리되는 구조물의 개수는 62,000개로 이중, 민간투자 사회간접자본에 의한 것이 24,700개임. 시설물 안전 등급이 D, E급인 취약시설은 50개 정도로 파악됨.
 - 2013년 국토교통부에서 ‘시설물의 안전관리에 관한 특별법’을 공포하여 2014년 1월17일 시행됨에 따라 도로, 철도, 항만, 댐, 교량, 터널, 건축 구조물 등 결함이 있는 시설물의 보수·보강을 실시하도록 되었으며, 노후 시설물 등의 유지보수 및 보강이 이슈화 되어 관심이 집중되고 있음.
 - 한국시설공단 시설물 관리주체 안전 및 유지관리 실태조사(2010년)에 의하면 국내의 경우 건설된 역사가 짧아 전반적으로 시설물에 대한 평가 결과가 B등급이며, 항만 및 댐은 C등급으로 평가되고 있음.

<표 1.1> 사회기반시설 현황(2013년 08월)

단위 : 개

구 분	전체시설물	SOC	취약시설 (D,E급)
시특법 대상	62,000 (0.9%)	24,700	50
재난관리법 특정관리	197,600 (2.8%)	8,800	1,646
일반 건축물	6,680,200 (95.3%)	-	-
기타(저수지 등)	71,600 (1.0%)	71,60	-
합 계	7,012,100 (100%)	105,100	1,514

○ 국내외 사회기반시설의 노후화 및 노후 시설물 증가

- 도로, 하천, 댐, 공항, 상수도, 철도 등과 같은 SOC는 국가적 중요한 자산이며 국가경쟁력의 중요한 지표임.
- SOC는 1970~80년대에 막대한 시설물(자산평가액 : 약 272조 1,154억원, 2011년 기준)이 건설 됨. 그 결과 약 30~40년 이상이 경과되어 내구성 저하로 인한 노후화에 따른 유지·보수 예산도 증가함.
- 우리나라 주택의 평균수명은 사회적·기능적·환경적 관점에서 약 20.5년으로 일본 대비 2/3, 미국 대비 1/5, 영국 대비 1/7정도로 매우 짧음.

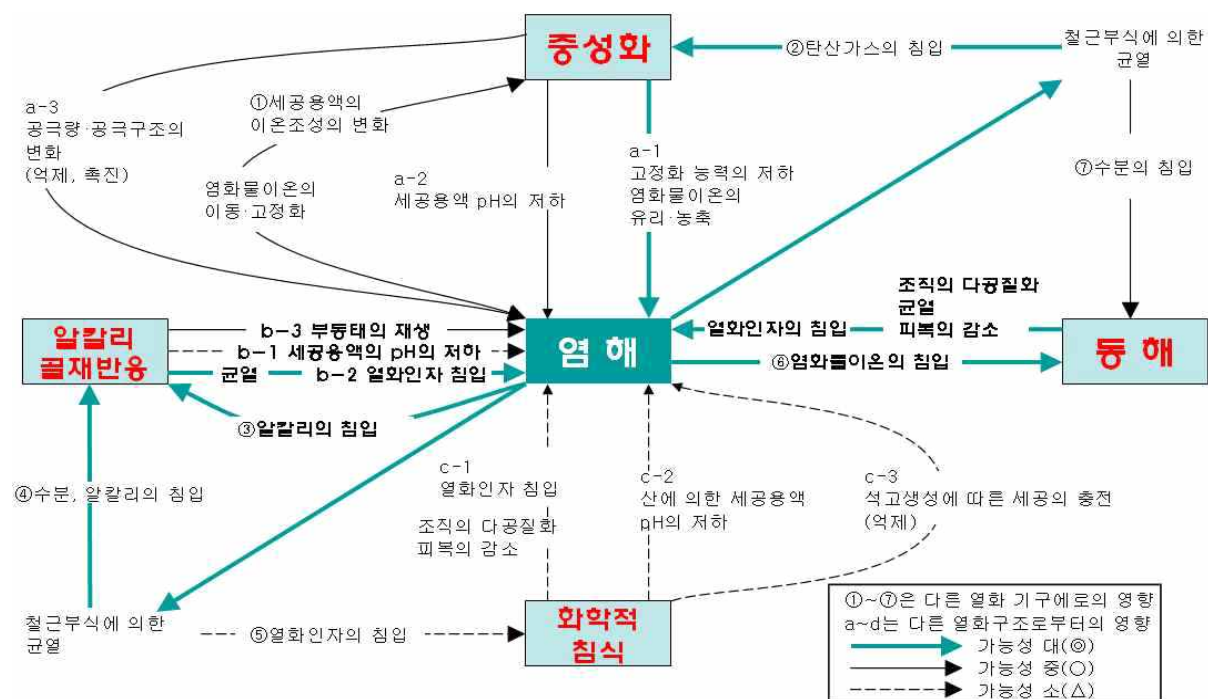
<그림 1.2> 30년 이상 노후 기반 시설물 증가 추이

○ 철근콘크리트 구조물의 유지관리 시장 수요 확대 및 발전 전망 상승

- 1994년 성수대교 붕괴 사고 이후, 1995년 1월 『시설물의 안전관리에 관한 특별법』이 제정되면서 시설물 유지관리업 도입기(1995년)의 시장규모는 연간 5400억원에서 2001년 1조원, 2007년 2조원, 2013년에는 3조5000억까지 급증하고 있으며, 유지관리업체수도 2003년 1600개, 2013년 4669개로 292%의 급성장을 있는 상황임.
- 시설물 유지관리업 활성화를 위한 국가차원의 지원정책으로 『시설물의 안전 및 유지관리 기본계획』이 3차(2013~2017)계획 까지 수립되어 현재 진행 중이며, 특히, 3차 계획에서는 시설물 보수·보강 분야에서 융합기술 및 첨단기술의 도입을 통한 선진적 유지관리기술개발을 강조하고 있는 상황임.
- 한편, 아파트의 경우에도 기존 재건축 개념에서 『수직증축 리모델링』 법안이 통과되면서 철근콘크리트구조물의 보수·보강 시장은 더욱 확대되어 건설산업의 신성장동력으로 자리매김 할 것으로 판단된다. 활동이 활발해지고 있는 상황임.

○ 철근콘크리트 구조물에 발생하는 열화현상별 열화원인 규명 필요

- 철근콘크리트구조물은 일반적으로 내구성이 높아 100년 이상 열화현상이 없이 안전성이나 경관성을 유지할 수 있다. 그러나, 설계 및 재료·시공측면에서 콘크리트 균열발생, 콘크리트 피복두께 부족, 다짐 불량 등에 의하여 철근이 부식하는 경우가 많음.
- CO₂ 와 Cl⁻ 이온 등 열화원인을 수동적으로 차단하는 기술이 아닌 열화원인을 능동적으로 차단 또는 고정하는 소재 및 보수기술 개발이 필요
- 현재, 열화원인을 화학적 물리적으로 치유하는 보수기술의 주원료로 무기계의 아질산리튬 또는 아질산칼슘의 무기계 방청제를 사용하고 있다. 또한, 국내에는 일본의 리프리트 공법과 AR 방청공법이 적용된 적이 있으나, 가격 경쟁력 측면에서 현재는 사용되고 있지 않다.
- CO₂ 와 Cl⁻ 이온 등, 열화원인의 능동적 반응제어 소재의 반응원리 개발 및 규명이 중요하나, 이에 관한 국내·외 기술개발 및 연구는 아직 초기 단계이며 매우 부족한 실정임.
- 철근콘크리트 구조물에 발생하는 열화현상은 반드시 그 열화원인이 있기 때문에 열화현상별 열화원인을 정확히 규명하고 이에 적합한 최적의 보수 또는 보강공법을 적용하는 것이 매우 중요.
- 특히, 보수후의 재열화를 방지하기 위해서는 열화원인을 근본적으로 제거하는 시스템적인 공법 개발이 매우 중요.

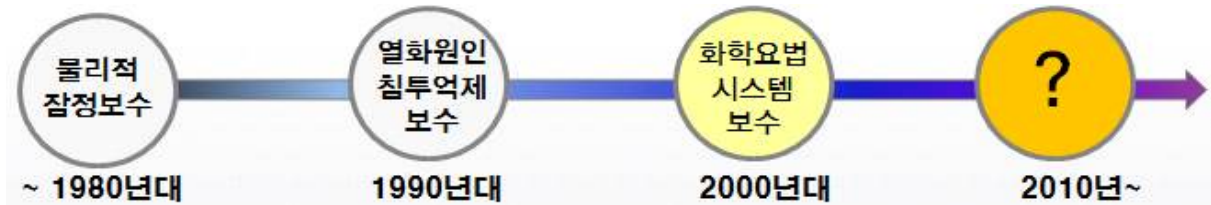


<그림 1.3> 철근콘크리트구조물에 나타나는 열화현상 및 철근부식의 관계

○ 연구개발의 중요성

- 본 연구에서는 CO₂ 와 Cl⁻ 이온을 고정하는 특성을 갖는 친환경 유기계인 아민카르복실 유도체를 사용하여 콘크리트 구조물의 부식을 제어하는 능동적 보수기술을 개발하여 철근콘크리트 구조물에 발생하는 열화현상의 원인을 정확히 규명하고 이에 적합한 최적의 보수기술 적용 검토를 수행한다.

- 기존 열화원인의 침투억제를 중심으로 하는 수동적인 보수기술 (Passive Repair System)의 개념을 뛰어넘어 열화원인의 침투억제는 물론 열화원인을 고정하여 더이상 내부로 침투하지 못하게 하는 차세대 개념의 능동적인 보수기술 (Active Repair System) 개발이 필요하다고 판단된다.

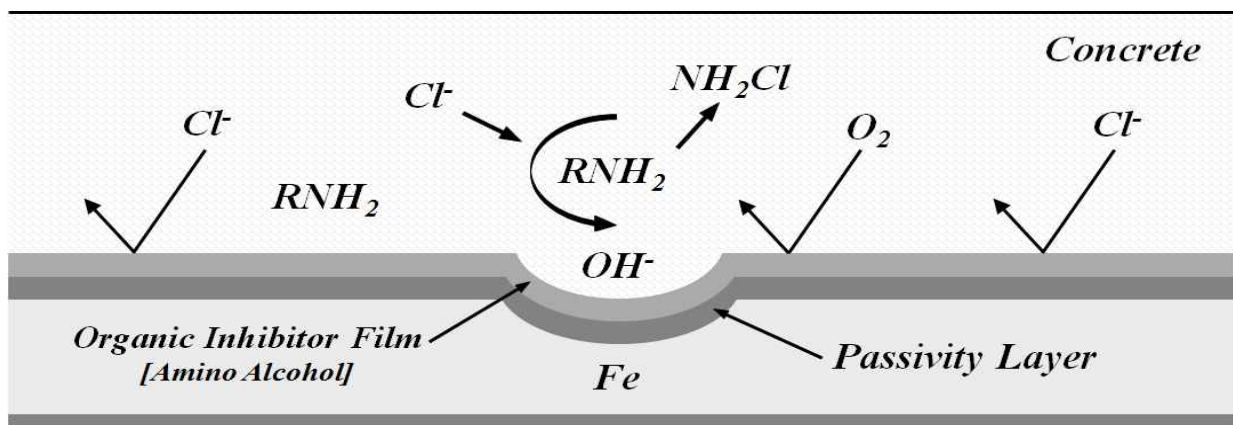


<그림 1.4> 우리나라 철근콘크리트구조물의 보수공법 원리 발전 연혁

■ 본 연구개발에 적용되는 친환경 아민유도체의 기술원리 타당성

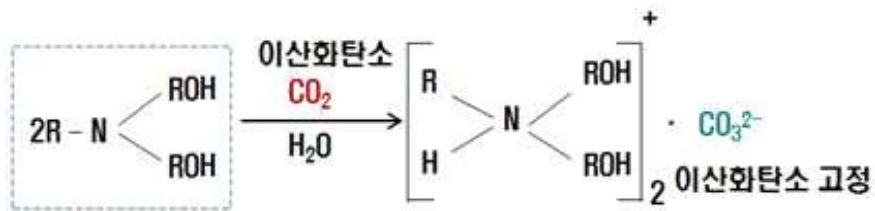
본 연구개발에서는 친환경인 유기계로서, CO_2 와 Cl^- 이온 고정 아민 유도체를 주성분으로 하며, 이산화탄소(CO_2)와 염화물이온(Cl^-)과 반응하여 고정되는 기술 원리를 가지고 있고, 철근 콘크리트구조물의 부식제어 보수기술에 적용된다.

유기계 방청제의 Cl^- 고정 메커니즘 메커니즘은 그림 1.5와 같다. 유기계 방청제인 아민유도체에 의한 염화물 이온의 고정 메커니즘은 한 개의 아민유도체와 또 다른 한 개의 염화물 이온이 만나 말단의 알콜기인 OH 와 만나 RNHCl 을 형성하게 되고 외부로 OH^- 이온을 방출하는 특성을 나타내어 부식부의 장벽 역할을 하여 부동태피막을 유지한다. 또한, 시멘트 내 C_3A 가 초기에 염화물을 흡착하였다가 탄산화가 진행되면서 해리상태가 되나 아민 유도체는 Cl^- 의 이온친화력에 의해 고정화 되어 안정된 상태이다.



<그림 1.5> 유기계 방청제의 Cl^- 고정 메커니즘

유기계 방청제의 CO₂ 고정 반응은 아민 유도체와 빠르게 직접적으로 반응하여 염기와 산성의 특징을 동시에 갖는 쌍극성 이온을 생성하는 반응으로 나타난다. CO₂는 아민 유도체의 염기와 빠르게 반응하여 탈양성자화(표면이 음전하를 띄게 되는 상태)되면서 산성상태의 물질을 생성하여 안정화가 된다. 탈양성자화된 수소이온은 아민 유도체와 다시 반응하여 안정화된 상태로 존재하게 된다. 따라서 1몰의 아민 유도체가 고정할 수 있는 CO₂의 양은 0.5몰이 된다. 아민 유도체에 의한 CO₂ 고정 메커니즘은 2개의 아민 유도체와 1개의 이산화탄소가 두 번의 반응으로 구성되어 먼저 첫 번째의 아민 유도체의 수소이온이 방출되면서 이산화탄소를 고정화하고 RNHCOO⁻를 생성하게 되며 이 때 방출된 수소이온이 또 다시 아민 유도체와 만나 RNH₃⁺를 생성하면서 안정화되는 현상이다.



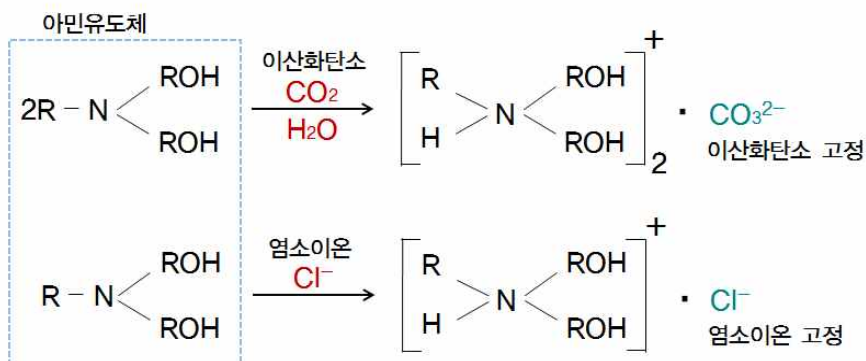
<그림 1.6> 유기계 방청제의 CO₂고정 메커니즘

콘크리트 구조물의 열화와 관계되는 이온의 종류는 Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻ 등이며 이온 교환되는 능력은 각 이온의 반경, 화학적 친화력 등으로 결정되며 이온교환능력은 Cl⁻ > NO₂⁻ > NO₃⁻ > CO₃²⁻ > SO₄²⁻ 순서로서 아민 유도체에 의한 염소이온의 고정능력은 매우 크다. 따라서 아민 유도체는 초기에 콘크리트 구조물 내의 염화물을 고정화하며 이후 외부에서 유입되는 CO₂도 고정한다.

■ 아민유도체의 CO₂ 및 Cl⁻ 이온의 고정 원리

(1) 콘크리트의 탄산화 : Ca(OH)₂ + CO₂ → CaCO₃

(2) 아민유도체의 CO₂ 및 Cl⁻ 이온 고정



<그림 1.7> 친환경 아민유도체의 기술원리

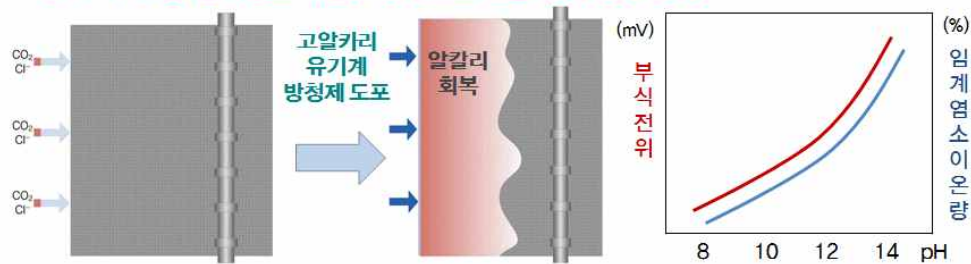
■ 본 연구개발에 적용되는 고알칼리 유기계방청제의 기술원리 타당성

본 연구개발에서 사용되는 알칼리 유기계방청제는 pH가 12 이상으로서 고알칼리 환경에서 철근의 부식전위 및 부식발생 임계염소이온량을 증가시킴으로서 철근의 방청성을 향상시키는 기술 원리를 가지고 있고, 능동적 부식제어 보수기술에 적용된다.

■ 유기계 방청제의 고알칼리화 : 기존 유기계 pH 10을 pH 12 이상으로 개발

(1) 고알칼리화에 의한 탄산화 부분의 알칼리 회복

(2) 고알칼리 환경하에서의 방청 성능 향상 : 고알칼리환경에 의하여 부식전위 및 부식 발생 임계염소이온량 향상으로 철근 방청성능 향상

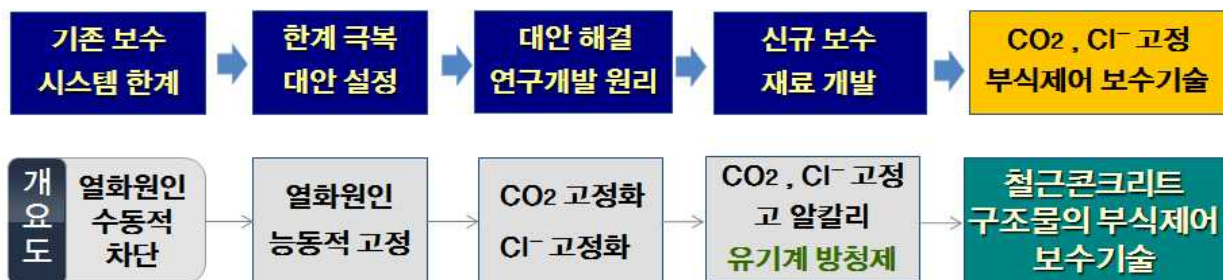


<그림 1.6> 본 연구개발에서의 고알칼리 유기계방청제의 기술원리

■ CO₂와 Cl⁻ 이온을 고정하는 특성을 갖는 친환경 유기계인 아민카르복실 유도체를 사용하여 콘크리트 구조물의 부식을 제어하는 능동적 보수기술을 개발

[기존 기술의 부식억제제→무기계방청제(아질산리튬, 아질산칼슘), 애노드형 방청제]

- ① 열화원인의 수동적 차단(CO₂와 Cl⁻ 침투억제 중심), 친환경방청제 요구확대
- ② 방청제의 알칼리 향상 필요(고알칼리화), 방청성능 향상



<그림 1.6> 본 연구개발에서의 고알칼리 유기계방청제를 활용한 보수기술

3. 연구개발 범위

■ 연구 범위 및 연구 수행 방법

- 철근 콘크리트 구조물 열화 메커니즘 규명 및 열화억제 기술 정립
 - 철근 콘크리트 구조물의 열화요인, 열화 메커니즘을 기존 연구를 조사/분석하여 규명하고, 각 열화에 따른 유무기계 방청체의 사용현황, 기존 무기계 방청제를 사용한 보수 기법을 조사함. 또한 본 연구의 핵심소재인 아민카르복실의 활용성을 검토함.
- CO₂와 Cl⁻ 이온 고정화 부식제어 메커니즘 규명
 - 본 연구의 방청성분 사용에 따른 열화원인별 부식제어 효과를 실험적으로 확인하고, 부식제어 반응의 메커니즘을 규명.
- 아민카르복실의 Solution level 실험
 - 아민카르복실이 함유된 방청제의 성능을 확인하기 위하여 콘크리트 환경을 모사한 수용액 수준에서의 실험을 실시함. 수용액 실험을 통하여 염분량에 따른, pH변화에 따른 방청제의 방식성능을 평가함.

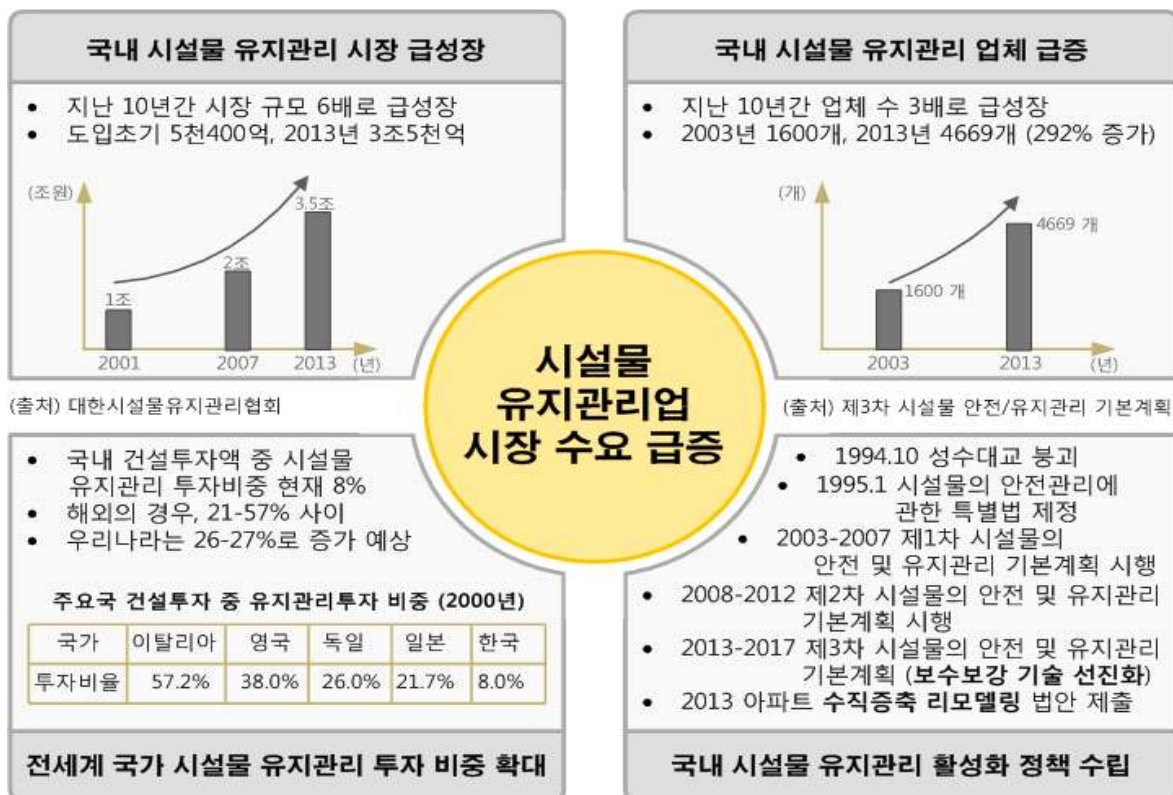
<표 1.2> 연구 범위 및 수행 방법

연구 범위	연구 수행 방법 (이론적·실험적 접근방법)	구체적인 내용
철근 콘크리트 구조물 열화 메커니즘 규명 및 열화억제 기술 정립	-철근콘크리트 구조물 열화 메커니즘 규명	-기존연구 조사/분석, 유무기계 방청제 선정 및 열화 메커니즘 규명 -기존 무기계 방청제를 사용한 보수기술, 유기계인 아민카르복실의 활용성 검토
CO ₂ 와 Cl ⁻ 이온 고정화 부식제어 메커니즘 규명	- 열화억제 기술 정립 - CO ₂ 고정화 : 메커니즘 규명, 정립 Cl ⁻ 고정화 : 메커니즘 규명	-방청제 사용에 따른 열화원인별 부식제어 기술 정립 -CO ₂ 및 Cl ⁻ 고정화 메커니즘 규명
아민카르복실의 Solution level 실험	-잔존 Cl ⁻ 이온 정량 분석을 통한 부식억제 방식 성능평가	- 방청성분과 염화물량의 몰비에 따른 전기화학적 방식특성 평가를 통한 수용액내 Cl ⁻ 이온 정량 분석과 방식성능 평가분석

제2장. 국내외 기술 개발 현황

1. 국내 현황

- 국내의 사회기반시설은 1970~80년대에 건설되어 준공 후 30년 이상 된 사회기반시설이 큰 비중을 차지하여 노후화가 심화되고 유지보수 예산은 크게 증가하고 있으며, 미국, 유럽 등 선진 외국에서도 2차 대전 이후 건설된 시설물의 노후화로 인해 유지관리 비용이 전체 예산의 40~50%를 차지하는 등 유지관리비용이 급증하는 추세임. 이러한 이유로 콘크리트 구조물의 장수명화를 위해서는 열화인자를 차단하고 보호하는 원천 소재, 제품 및 시공기술의 개발이 요구되고 있음.
- 최근 건설기술은 균열의 발생을 감소하거나 스스로 치유가 가능한 자기치유 콘크리트 공법이 세계적으로 많은 관심이 몰리기 시작하였으며 건설현장에서 실용화를 위한 연구가 미국, 일본, 유럽 등의 선진국 중심으로 지속적인 연구가 진행되고 있는 실정임.
- 현재까지 개발된 부식제어 보수기술은 현재 건설구조물에 적용하여 실용화 하는 과정에서 기술적 한계가 있다고 판단되며, 지금까지 지속적으로 연구되고 있는 무기계 혼합재료 활용기술 외에 콘크리트 구조물의 열화를 발생시키는 CO₂ 와 Cl⁻ 이온 반응을 활용한 부식제어 보수기술 연구가 요구되고 있음
- 국내 건설산업의 패러다임이 친환경, 고성능, 에너지 절약, 자원의 재활용, 장수명화로 전환됨에 따라 유지 관리기술은 사회기반시설물의 내구성 확보와 장기적인 안전성, 편리한 사용을 위해 외부 환경의 침입으로부터 구조물을 보호하고, 성능을 회복시키며 수명을 연장시키는 건설기술로써 구조물의 안전과 수명을 관리하는 중요한 기술로 인식됨.



<그림 2.1> 우리나라 시설물 유지관리업 시장 수요 및 정책 현황

- 건축물 및 건축설비 그리고 건축물 운용 등 건축물 유지관리와 관련된 법령은 약 9개 정부부처 39개 개별법령에 산재되어 있음. 시설물 안전관리에 관한 특별법에서는 안전점검 및 정밀안전진단, 안전조치, 시설물의 유지관리방법, 한국시설안전공단 등에 대한 내용을 규정하고 있음. 또한, 1994년 성수대교 붕괴 사고 이후, 1995년 1월 『시설물의 안전관리에 관한 특별법』이 제정되면서 시설물 유지관리법 도입기(1995년)의 시장규모는 연간 5400억원에서 2001년 1조원, 2007년 2조원, 2013년에는 3조5000억까지 급증하고 있으며, 유지관리업체수도 2003년 1600개, 2013년 4669개로 192%의 급성장을 하고 있음.
- 현재 국토교통부 신기술로서 RC조 구조물의 보수공법은 여러 가지가 있지만, 열화원인을 화학적·물리적으로 차단하는 보수시스템공법은 <표 2.1>과 같으며, SBR 리프리트 공법(209호)는 보수시스템공법으로서 국내 최초로 개발된 것으로 일본의 리프리트공법을 국내에서 개량한 것이며, 주 원료는 무기계의 아질산계방청제를 사용하고 있다. 또한, CROS 공법(298호)은 국내 자체개발의 신기술로서 주 원료로 무기계의 아질산계방청제를 사용하고 있다. 한편, 프로리트공법은 주로 RC구조물의 표면보수공법을 대상으로 하며, 주 원료로 무기계의 아질산리튬염과 실란화합물로 구성된 재료를 사용하고 있다.

<표 2.1> 기존 국내에서 개발된 RC조 구조물 보수시스템공법 현황

구 분			SBR 리프리트 공법	CROS-TECH 공법	프로리트 공법
지정번호			국토교통부 209호	국토교통부 288호	국토교통부 331호
보호기간			1999.10.15. ~ 2004.10.14. (보호기간 만료)	2001.7.11. ~ 2007.7.10 (보호기간 만료)	2002.4.27. ~ 2008.4.26 (보호기간 만료)
공법명 (신기술명칭)			시멘트계 방청도포재 및 SBR계 단면복구 모르터를 이용한 염해 및 중성화를 입은 RC구조물의 보수공법	방청복합알칼리회복제 및 아질산계 분말방청제가 혼합된 폴리머시멘트모르터를 이용한 손상된 RC구조물의 보수공법	알칼리부여성 리튬금속염화합물과 소수성 실란화합물로 조성된 표면처리재를 사용한 노후화된 RC구조물의 표면보수공법
신기술 범위			염해 및 중성화 등과 같은 환경조건에 의해 손상을 받거나, 부적절한 시공 등의 요인에 의해 보수 및 개수를 필요로 하는 콘크리트 구조물을 주 대상. 또한 사용범위로는 열화 특히 중성화와 염해를 입은 철근 콘크리트 구조물로 한다	방청복합 알칼리 회복제(CR-1000) 및 아질산계 분말 방청제 혼합 폴리머 시멘트 모르터(CR-10, CR-30, CR-20)를 이용한 RC 구조물의 손상부 보수 공법	아질산리튬염과 실란화합물로 조성된 노후화된 RC구조물의 노출철근 결함부 표면보수를 위한 알칼리부여성 방청환원재의 제조방법. 규산리튬염과 실란화합물로 조성된 노후화된 RC구조물의 표면결함부 알칼리부여성 표면처리재의 제조방법. 상기 재료활용 RC 구조물의 표면 보수공법
신기술 내용			일본 리프리트공법의 도입·개량으로서 화학적, 물리적 보수이며, 국산화 및 개량시킨 보수재료는 방청도포재와 SBR계 단면복구재. 중성화를 입은 경우에는 일반적인 본 공법이 적용되고, 특히 염해를 입은 경우에는 도포형 염해방지재에 의한 처리방법이 적용된다.	고알칼리성, 고농도 방청성분(NO2 이온)을 갖는 방청복합 알칼리 회복제와 아질산계 분말 방청제 혼합 폴리머 시멘트 모르터(방청 모르터, 방청 표면 피복재, 방청 단면 수복재)를 병용 사용하여 중성화 및 염해 등에 의해 손상된 RC 건축·토목 구조물을 보수하는 공법이다	알칼리부여성 방청환원재는 아질산리튬염과 실란화합물의 혼합으로 수분과의 반응을 억제하여 재부식을 방지, 실란(SiH4)의 소수성 상호작용으로 부착력 향상에 기여. 알칼리 부여성 표면처리재는 규산리튬염화합물과 실란화합물의 혼합으로 친수성과 소수성을 적정량 공유시켜 침투성, 이온확산성 등의 기능부여
사 용 주 재 료	함침재	탄산화	침투성 알칼리회복제 (무기:리튬실리케이트)	방청복합알칼리회복제 (무기:아질산리튬계)	표면처리(무기:아질산리튬염화합물+실란화합물)
		염해	도포형 염해방지재 (무기:아질산계)		
	철근 방청제		방청도포재 (무기:아질산계)	방청모르터 (무기:아질산계)	철근방청(무기:아질산리튬염화합물+실란화합물)
	단면 수복재		SBR계 단면복구재	방청 단면수복재(CR-20) (무기:아질산계)	속경성 모르터
재 료	표면피복재		방청도포재 (무기:아질산계)	방청표면피복재(CR-30) (무기:아질산계)	-

2. 국외 현황

■ 유럽 및 미국

- 영국의 대표적인 주거건축물 유지관리 규정인 HQI(Housing Quality Indicators)는 주거용 건축물의 환경요소를 종합적으로 검토하여 건강하고 쾌적한 주거단지 건설과 주거수준의 질적 향상을 유도하기 위해 운영하는 규정임. 영국 건축연구소(BRE) 주도로 BREEAM이라는 등급평가 기준을 만들었으며, 세계 각국이 BREEAM을 기본으로 하여 자국 실정에 맞는 기준을 개발 중에 있음
- American Society of Civil Engineers에서 공공기간 시설은 D+, 교량은 C+로 불안정한 상태 평가하였고, 유지관리 기술의 미흡으로 인하여 연간 205억 달러, 2020년까지 인프라 개선에 3조6천억 달러의 높은 예산이 필요할 것으로 추정함.
- 유지관리 관련 법령으로는 IBC(International Building Code : 손상정도별 보수수준을 명시, 구조적/비구조적 보수), ISO 9000 Quality Management System(건축물 시설관리 서비스에 관련 깊은 것은 ISO 9001로서 생산에서 서비스 조직까지의 전 과정에 적용할 수 있는 20개 모델을 제시하고 있음)가 있음.

■ 일본

- 주요 R&D 정책으로 ‘사회 자본의 유지관리, 장수명화’를 목표로 설정하고 이에 대한 연구가 진행 되고 있음.
- Safe and Secure Society는 사회 및 국민의 안전을 제공하기 위한 센싱 모니터링 분야, 장수명을 위한 고강도 재료 및 자기치유 관련 기술 분야의 내용을 5대 목표로 기획하고 있음.
- 주요 유지관리 법령으로는 건축기준법(제 8조), 건설업법, 건축사법, 택지건물거래업법, 주택의 품질확보의 촉진 등에 관한 법률, 맨션의 관리의 적정화 추진에 관한 법률이 있으며, 그 중 건축기준법과 건설성에서 고시한 준칙, 건축물의 내진 개수 촉진에 관한 법률이 유지관리에 가장 상세히 언급하고 있음
- 건축물의 안전에 대한 유지 관리뿐만 아니라 기존 건축물의 개선, 유효활용에 있어 안전, 위생에 대한 배리어프리(Barrier-Free)등의 기본적인 성능확보, 에너지 절약, 자원 절약 등의 지구환경대책의 추진, 도시 재생 및 경관 형성 등의 도시계획에 대한 배려, 건축물 스톡시장에 대한 고려 등의 다방면의 문제점을 개선하는 방향으로 바뀌고 있음.

■ 국외의 RC조 구조물 보수시스템공법으로는 <표 2.2>와 같이 일본의 리프리트공법과 AR방청공법이 있으나, 주 원료로는 아질산리튬 또는 아질산칼슘의 무기계 방청제를 사용하고 있다. 또한, 국내에는 일본의 리프리트공법과 AR방청공법이 적용된 적이 있으나, 가격 경쟁력 측면에서 현재는 사용되고 있지 않다. 한편, 미국에서는 Cortec사의 MCI공법이 개발되어 사용되고 있다. 특징으로는 MCI(Migration Corrosion Inhibitor) 방청제를 사용하며, 유기계방청제로서 친환경성을 강조하고 있다. 그러나, 국내에서는 아직 적용된 사례는 없다.

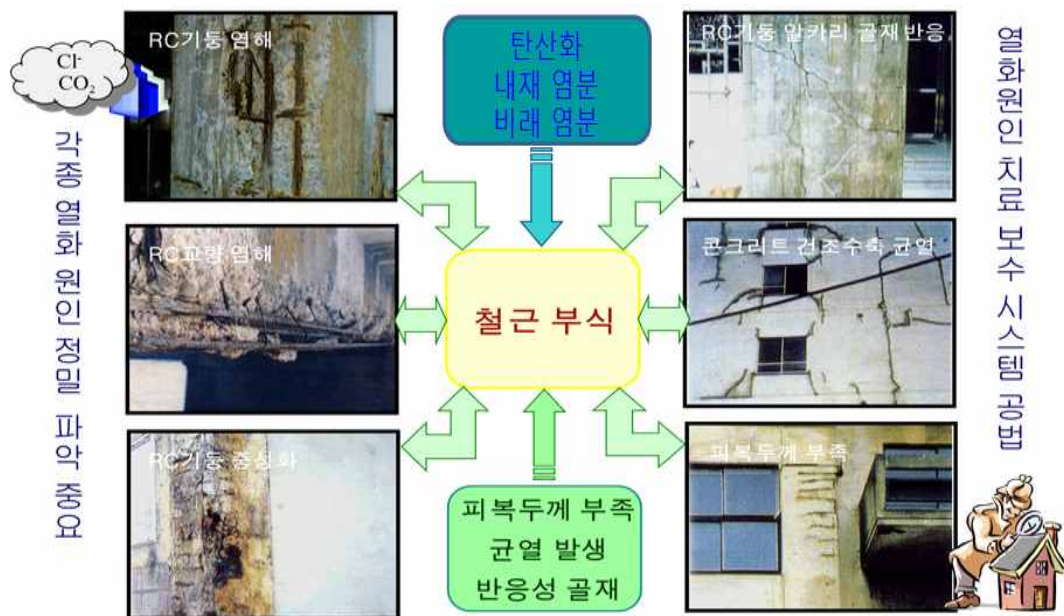
<표 2.2> 기존 국외에서 개발된 RC조 구조물 보수시스템공법 현황

구 분			리프리트 공법	AR 방청공법	MCI 공법
국가			일본	일본	미국
협회·회사			일본 리프리트 공업회 오노다시멘트, 닛산화학 등	일본 리프레쉬 공업회 일본시멘트 등	CORTEC
개발년도			1976년	1995년	1980년대(약 30년)
국내 적용 현황			국내 적용 및 개선공법으로 건설신기술 209호 취득	국내 일부 적용되었으나 현재는 적용하고 있지 않음	국내 적용 실적 없음
공법 개요			철근콘크리트 구조물의 열화방지, 내구성향상을 목적으로 개발된 중합 구조체 개수공법으로 열화원인에 대응한 구체개수 보수시스템공법. 탄산화, 염해, 동해, 화재피해 보수 및 신규구조물 내구성향상에 적용	철근콘크리트 구조물의 보수, 개선 및 예방보전에 사용하며, 철근부식에 의한 콘크리트 폭열부의 방청(보수개수), 부식의 우려가 있는 내부철근의 방청(예방보전), 콘크리트이 중성화 억제 보수시스템 공법	유기계의 기화성방청제(MCI)를 주 원료로 하여 철근콘크리트 구조물의 탄산화 및 염해에 의한 철근부식을 억제하거나 철근부식에 의해 균열이나 콘크리트가 박리·박락된 부위의 보수시스템 공법
공법 종류			[RF 공법] 탄산화한 철근콘크리트 구조물의 내구성 향상에 적용 [DS 공법] 염해에 의해 손상을 받은 철근콘크리트 구조물의 내구성 향상에 적용	[AR 방청공법] 철근 및 콘크리트 표면에 AR침투성방청제 및 AR방청모르타르를 도포하는 것에 의해 방청제의 침투확산을 통한 철근부동태피막 형성, 염해 및 탄산화 억제	[신축구조물] MCI방청제를 콘크리트 배합시 적용 [HPRS 공법] 탄산화나 염해에 의해 열화된 철근콘크리트구조물의 부식억제 및 철근부식보수공법
사 용 주 재 료	함침재	탄산화	RF-100 알카리성부여 표면고화제 (무기:규산리튬계)	AR침투성 방청제 (무기:아질산리튬계)	MCI 2020 도포형 방청제 (유기계 방청제)
		염해	DS-400 도포형 방청제 (무기:아질산리튬계)		
	철근 방청제		RF방청페이스트+SBR라텍스 (무기:아질산칼슘)	AR 방청모르타 (무기:아질산계)	MCI 2023 철근방청 (유기:MCI 함유)
	단면 수복재		RF모르타르+SBR라텍스 (무기:아질산칼슘)	AR단면수복재 (AR-31) (무기:아질산계)	MCI 2039 방청모르타 (유기:MCI 함유)
	표면피복재		RF방청페이스트+SBR라텍스 (무기:아질산칼슘)	AR표면피복재 (AR-41) (무기:아질산계)	MCI 2039 방청마감재 (유기:MCI 함유)

제3장. 연구 수행 내용 및 성과

1. 철근콘크리트 구조물의 열화 메커니즘

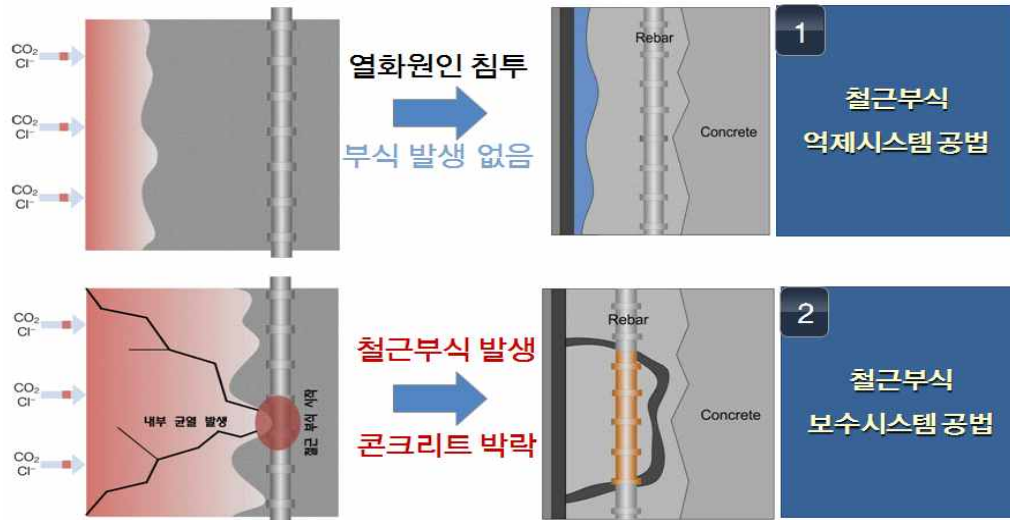
철근콘크리트구조물은 일반적으로 내구성이 높아 100년 이상 열화현상이 없이 안전성이나 경관성을 유지할 수 있다. 그러나, 설계 및 재료·시공측면에서 콘크리트 균열발생, 콘크리트 피복두께 부족, 다짐 불량 등에 의하여 철근이 부식하는 경우가 많으며, 특히, 그림 3.1에 나타난 바와 같이 구조물이 놓여 있는 환경에 따라 탄산화, 염해, 동해, 알칼리골재반응, 황산염 침식 등에 의해 콘크리트가 손상을 입게 되고, 이에 따라 종국적으로는 철근의 부식이 발생하여 열화정도에 따라서는 구조내력이 부족하여 안전성을 상실하게 되는 경우가 발생하게 된다. 따라서, 철근콘크리트구조물에 발생하는 열화현상은 반드시 그 열화원인이 있기 때문에 열화현상별 열화원인을 정확히 규명하고 이에 적합한 최적의 보수 또는 보강공법을 적용하는 것이 매우 중요하다고 판단되며, 특히, 보수후의 재열화를 방지하기 위해서는 열화원인을 근본적으로 제거하는 시스템적인 공법 개발이 매우 중요하다.



<그림 3.1> 철근콘크리트구조물에 나타나는 열화현상 및 철근부식의 관계

■ 기존 철근콘크리트구조물 철근부식보수시스템 공법의 개선점

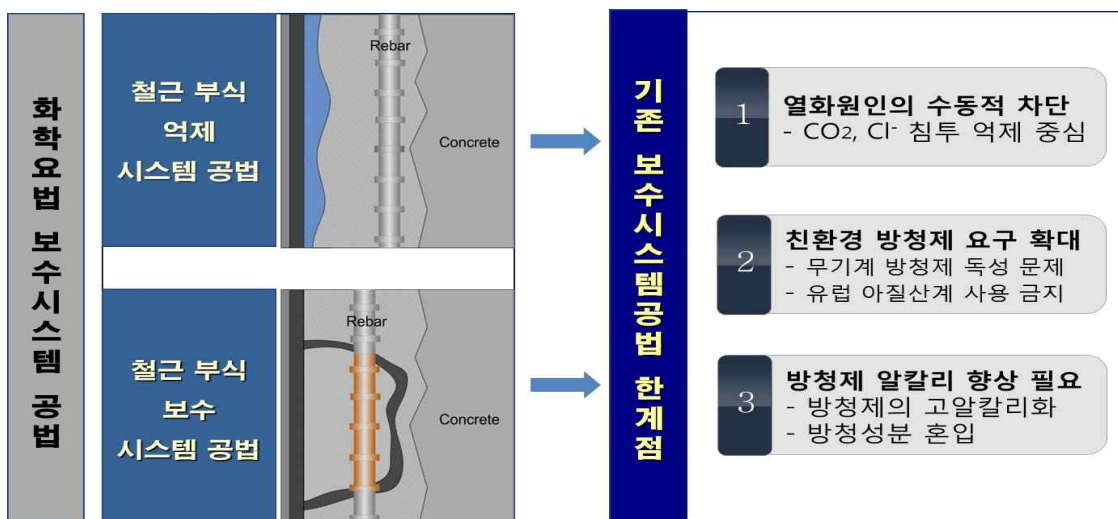
탄산화 및 염해에 의하여 열화된 철근콘크리트구조물은 열화원인을 근본적으로 치료하는 보수시스템공법을 적용하는 것이 매우 중요하며, 그림 3.2에 나타난 것처럼 열화원인이 침투하였으나 아직 철근부식이 발생하지 않은 경우에는 『철근부식 억제시스템공법』이 적용되고 있으며, 열화원인의 침투에 의하여 철근부식이 발생되고 콘크리트가 박리·박락된 경우에는 『철근부식 보수시스템공법』이 적용되고 있다. 그러나, 국내외에서 개발되어 적용되고 있는 보수시스템공법은 단순히 열화원인을 차단하는 기존 일반 보수공법보다는 매우 우수한 성능을 가지고 있으나 최근의 친환경성 및 첨단 소재와 첨단기술의 도입을 고려하면 표 3.1 및 그림 3.3과 같은 개선점을 가지고 있다.



<그림 3.2> 기존 철근콘크리트구조물 열화정도에 따른 보수시스템 구성

<표 3.1> 기존 철근콘크리트구조물 보수시스템공법의 개선점

보수시스템 공법명		개발 국가	기존 주요 방식 기술		기존 기술의 개선점
1	공법 1	한국	방청제	무기계 아질산염	1. 열화원인을 수동적으로 차단하는 공법이 아닌 열화원인을 능동적으로 차단 또는 고정하는 소재 및 공법 신기술 개발
			열화원인	차단	
2	공법 2	한국	방청제	무기계 아질산염	2. 무기계 아질산염 방청제 독성문제 해결을 위한 친환경 방청제 신기술 개발
			열화원인	차단	
3	공법 3	일본	방청제	무기계 아질산염	3. 도포형 함침제의 pH를 높이는 고알칼리화 신기술 개발
			열화원인	차단	
4	공법 4	일본	방청제	무기계 아질산염	4. 탄산화와 염해를 동시에 치료하는 고알칼리형 방청제 대량함유 도포형 함침제 신기술 개발
			열화원인	차단	
5	공법 5	미국	방청제	유기계	
			열화원인	차단	



<그림 3.3> 기존 철근콘크리트구조물 보수시스템 공법의 한계점

■ 유기계 아민 부식억제제(방청제)

아민계 방청제는 철근표면에서의 흡착 억제를 보여주기 때문에, 양극과 금속 음극 계면에서 화학적으로 흡착하여 부식반응을 모두 억제한다. 아민계는 우선적으로 금속 표면으로부터 클로라이드 변위 억제하여 연속적인 필름을 형성하며 부식 속도의 개시를 지연되게 하는 방청제이다. 이러한 음극/양극의 혼합형 부식억제제는 분자를 포함하고 있으며 이는 부식 억제제가 양극과 음극 양자를 끌어 당겨 전자밀도분포(electron density distribution)를 일으키는 원인이 된다. 아민카르복실은 부식의 초기발생을 늦추는 것으로 확인 되었으며 적용 안된 부위에 비해 부식율을 1/2정도 줄이며, 일반적인 부식상황에서 부식의 시작을 약 2배 늦추고 일단 부식이 발생하면 안 한 부분보다 4배정도 늦추는 것으로 알려져 있으며 CO_2 및 Cl^- 고정 능력이 우수하다.

<표 3.2> 철근콘크리트 구조물의 적용되는 부식억제제의 기술과 활용의 개발

연도	구분	부식제 형태	화학적 구성	활용분야	비고
1970년		양극형	아질산칼슘	혼화제	인체, 환경에 독극물로 선진국에선 사용 금지
1980년		혼합형 (음극/양극)	알카놀아민	혼화제	혼합형 초기 제 1세대
1990년		혼합형	수성, 에스테르	표면적용	혼합형 초기 제 2세대
1995년		양극형	아질산칼슘	혼화제	인체, 환경에 독극물로 선진국에선 사용 금지
2000년		양극형 혼합형	불소나트륨 수성, 유기물, 아민	표면적용	환경친화적, 인체 무해 미국Cortec사, 제 3세대
2010년		양극형	아질산칼슘 아질산리튬	혼화제	인체, 환경에 독극물로 선진국에선 사용 금지
2015년		혼합형	아민에탄올 [$\text{HOC}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$]	혼화제 & 표면적용	-

2. CO_2 와 Cl^- 이온을 고정하는 부식제어 메커니즘 규명

유기계방청제 혼입에 의한 표면피복재의 CO_2 고정화 기술로는 크게 극저온법, 분리막법, 흡수법, 흡착법 4가지로 구분할 수 있다. 그중에서 CO_2 고정화 능력이 가장 우수한 방법은 흡수법이며, 주로 사용되는 흡착제로는 유기계 아민, 제올라이트, 활성탄소, 산화칼슘, Hydrotalcites, metal-organic frame(MOF)소재, 유기-무기복합 소재 등이 있다. 이들 유기-무기 복합소재가 활성탄에 비해 더 좋은 흡착성능을 띄고 있으며, CO_2 제거를 위해서 사용되는 압력과 온도가 적게 사용되어 가장 좋은 소재로 알려져 있다. 유기계 방청제의 고정 반응은 CO_2 가 아민유도체가 빠르게 직접적으로 반응하여 염기와 산성의 특징을 동시에 갖는 쌍극성 이온을 생성하는 반응으로 나타낸다. CO_2 는 아민유도체의 염기와 빠르게 반응하여 탈 양성자화(표면이 음전하를 띄게 되는 상태)되면서 산성상태의 물질을 생성하여 안정화가 된다. 탈 양성자화 된 수소이온은 아민유도체와 다시 반응하여 안정화된 상태로 존재하게 된다. 이

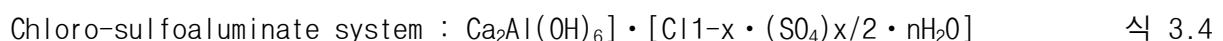
러한, 탈 양성자화란 민의 작용기의 H이온에서 음이온이 외부로 방출되면서 아민의 H이온이 수소이온농도지수가 높은 상태인 H⁺이온상태가 되는 것을 말한다. 이 때 발생한 방출된 음이온은 CO₂를 공격하여 CO₂ 상태가 됨으로 화학적인 결합이 가능하게 되며, pH에서 산성상태라 함은 H⁺이온의 양적상태를 말하나 아민의 경우에는 pH 영역과 관계없이 아민기 자체의 탈양성자화에 의한 CO₂와의 화학적 결합을 의미함으로 CO₂의 고정화는 안정적으로 생성될 수 있다.



유기계 부식억제제는 콘크리트 공극을 채우고 착체 화합물의 형성에 의해 콘크리트의 다공성을 차단하여 클로라이드의 유입의 감소와 고정화를 통하여 부식이 억제 됨을 확인 하였다. 유기계 방청제인 아민유도체에 의한 Cl⁻의 고정 메커니즘은 한 개의 아민과 또 다른 한 개의 Cl⁻이 만나 말단의 알콜기인 OH와 만나 RNHCl⁻을 형성하게 되고 외부로 OH⁻이온을 방출하는 특성을 나타내어 부식부의 장벽 역할을 하여 부동태피막을 유지한다. 또한, 시멘트 내 C3A가 초기에 염화물을 흡착하였다가 탄산화가 진행되면서 해리상태가 되나 아민유도체는 Cl⁻의 이온친화력에 의해 고정화 되어 안정된 상태이다. 이러한, Cl⁻을 함유하는 화합물, 즉 아민에 의해 생성되는 화합물은 아래와 같은 화학적 결합에 의해 유효한 염소 이온이 고정화될 수 있다.



시멘트 내의 수화물로서는 C3A의 수화물의 형태인 AFm상은 Hydrocalumite와 유사한 결정구조를 갖게 되는데 이 수화물은 아래와 같은 시스템으로 염소이온을 고정화하게 된다.



(1) CO₂ 이온을 고정하는 특성평가

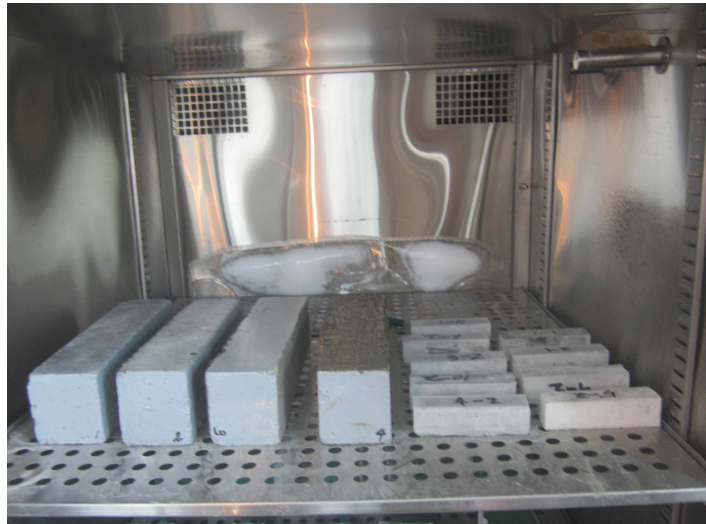
1) 촉진탄산화 실험 및 방청제 혼입된 표면피복재 도포후 탄산화 억제

① 실험계획 및 방법

콘크리트 내부로 유해물질의 침투에 대한 주요 구동력은 흡수, 고정, 투수, 확산작용으로 대별되는데, 흡수는 단 기간내 유체 침투의 주요 원인이지만, 고정 및 투수, 확산은 장기간에 걸쳐 시간의 경과에 따라 꾸준히 작용한다. 따라서 유기계방청제 혼입에 의한 콘크리트의 장기 내구특성 및 CO₂ 고정화 특성을 이해하기 위하여 탄산화 및 비탄산화된 콘크리트에 유기계방청제가 혼입된 방청표면피복재의 탄산화 실험을 통한 접근 방법으로 진행한다.

② 촉진탄산화 침투깊이 및 억제실험

촉진탄산화는 KS F 2584(콘크리트 촉진 탄산화 시험방법)표준에 준하여 실시하였으며, 시험체 제작은 40×40×160mm의 몰드에 배합 비에 맞춰 혼합한 시료를 타설 한 후 온도 20±3℃, 습도 90% 이상에서 14일간 양생한다. 탄산화 침투깊이는 측정은 습도 80%, 온도 40℃, CO₂ 농도 5%, 100%로 Setting된 탄산화 챔버에 넣은 후 재령 7일, 14일, 21일, 28일 동안 CO₂ 챔버에서 촉진 시켰으며, 각 재령 일에 맞춰 꺼내어 단면을 절단하고 절단면에 1% 페놀프탈레인 용액을 분무하여 촉진탄산화 깊이를 측정하였다. 그림 3.4에 촉진 탄산화 광경을 나타내었다.



<그림 3.4> Activation of 5% Carbonation

본 촉진 탄산화 실험의 인자 및 수준은 유기계 방청제의 혼입량으로 하여 진행하였다. 표면피복재의 주성분은 시멘트계 파우더와 유기계방청제가 혼입된 SBR라텍스이며 표 3.3에 유기계방청제 물리적 성분을 나타내었고, 표 3.4와 같이 실험의 인자 및 수준을 보여주고 있다. 또한, 표 3.5에 배합표를 나타낸다.

<표 3.3> Ingredient of Corrosion inhibitor(Organic Corrosion Inhibitor)

Specific gravity	Contents of Corrosion inhibition	pH	Corrosion inhibition	Type of -ate	Viscosity
1.0~1.1	80%	12.0	Organic Corrosion inhibitor	Amin	10~15

<표 3.4> Test factor and levels

Test Factor	Levels	Remarks
Organic Corrosion Inhibitor amount	0%, 2%, 4%, 6%	W/C(%) = 40%
CO ₂ Concentration	5%, 100%	
Carbonation penetration depth	7, 14, 21, 28day	

<표 3.5> Mixture proportions

Type		Mixture proportions	Remarks
5% Carbonation conditions	A1	Surface coating material + Inhibitor 0%	W/C(%) = 40%
	B1	Surface coating material + Inhibitor 2%	
	C1	Surface coating material + Inhibitor 4%	
	D1	Surface coating material + Inhibitor 6%	
100% Carbonation conditions	A2	Surface coating material + Inhibitor 0%	
	B2	Surface coating material + Inhibitor 2%	
	C2	Surface coating material + Inhibitor 4%	
	D2	Surface coating material + Inhibitor 6%	

본 실험에서는 그림 3.5에 나타난 바와 같이 시험체는 100×100×400mm의 직사각형으로 유기계방청제를 도포 시공 할 1면을 제면을 에폭시 수지를 이용하여 실링을 실시하였다. 실험인자 및 수준에 따라 방청제를 도포 시공하고 KS F 2596(콘크리트의 탄산화 깊이측정 방법)에 준하여 시험을 진행하였다. 표 3.6에 실험인자 및 수준을 나타내고 있으며 각 방청제의 혼입율은 표면피복재 중량대비 4%로 하였다. 표 3.7에 시험체를 제작한 콘크리트의 배합표 및 압축강도를 나타내었다.

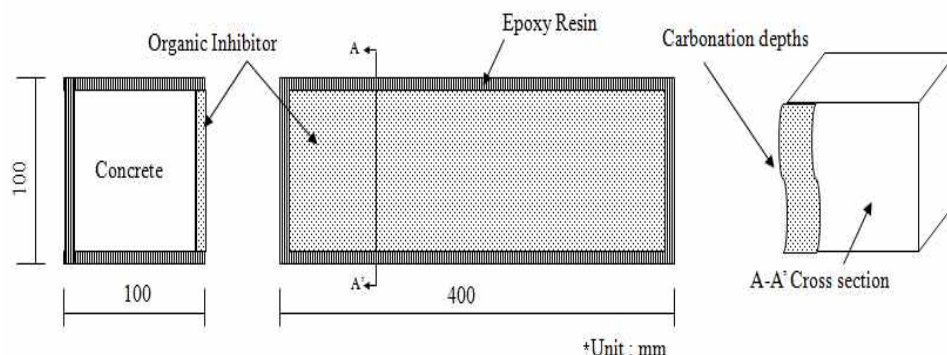
<표 3.6> Test factor and levels

Test Factor		Levels	Remarks
None apply		Carbonation penetration 14 day + Carbonation penetration 7day,14day,21day,28day	1 Apply once = 400g/m ²
Surface coating material	Ca(NO ₂) ₂		
	LiNO ₂		
Organic Corrosion inhibitor			

* Corrosion Inhibitor-4% by weight of Surface coating material

<표 3.7> Mix proportion of concrete

W/C(%)	Unit Weight(kg/m ³)					Compressive Strength (28days)
	Water	Cement	Fine aggregate	Coarse aggregate	AE agent	
65	176	288	925	903	4.70	21.5



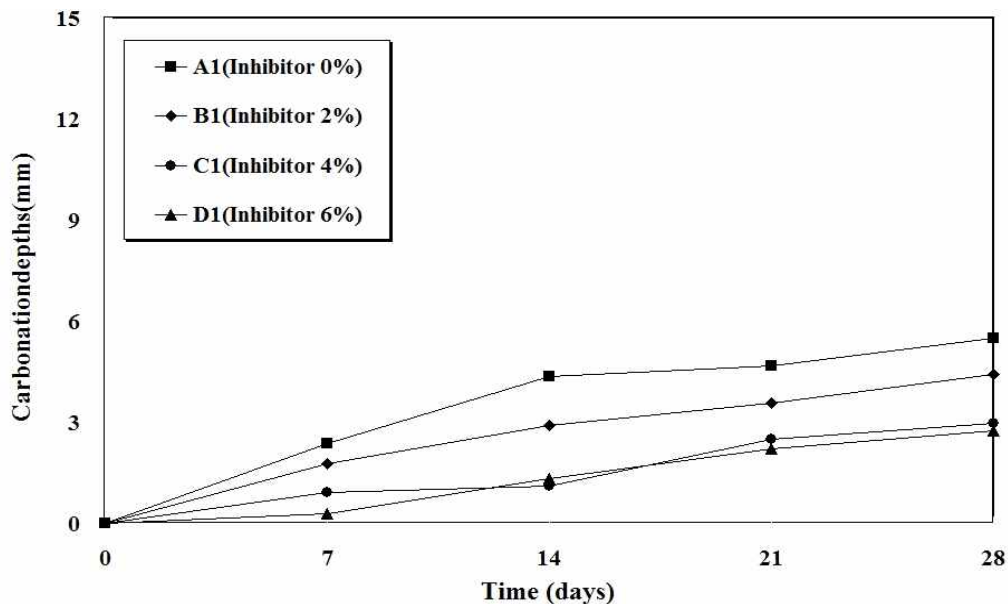
<그림 3.5> Shape and size of the specimen for suppression of Carbonation

③ 촉진탄산화 평가 결과 및 분석

촉진탄산화는 강알칼리성을 띠는 콘크리트가 대기 중의 탄산가스의 침투로 인해 강알칼리성에서 중성으로 변해가는 것이다. 콘크리트에서는 페놀프탈레인 시약을 분무하여 확인하는 방법으로 콘크리트의 탄산화 현상을 확인한다. 본 연구에서는 이러한 방법을 이용하여 유기계 방청제가 혼입된 표면피복재의 CO₂ 고정화특성을 확인하였다. 표 3.8에 탄산화 침투깊이 측정결과를 나타내고 있으며 그림 3.6과 그림 3.7에 5%와 100% 탄산화농도 조건에서의 침투깊이 측정결과를 나타내었다.

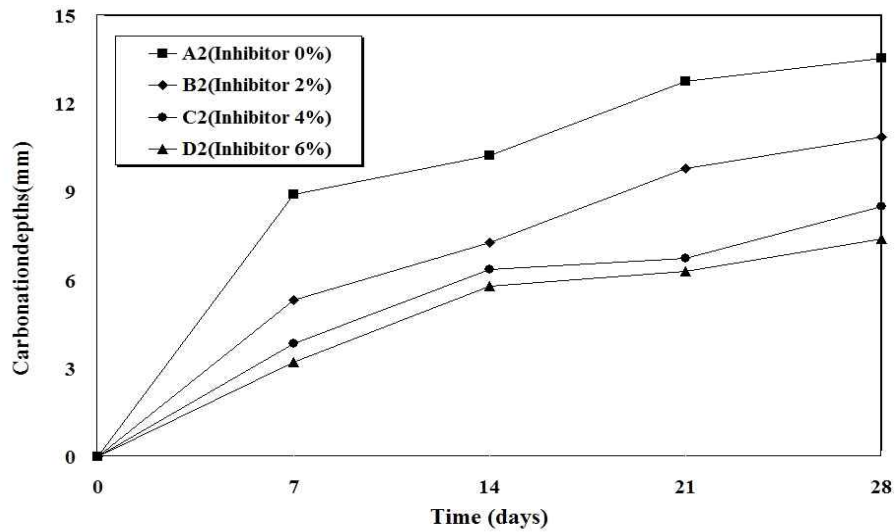
<표 3.8> Result of accelerated Carbonation

Type		Carbonation penetration(days)			
		7day	14day	21day	28day
5% Carbonation conditions	A1	2.37mm	4.35mm	4.66mm	5.49mm
	B1	1.77mm	2.91mm	3.58mm	4.41mm
	C1	0.92mm	1.12mm	2.48mm	2.97mm
	D1	0.28mm	1.34mm	2.22mm	2.74mm
100% Carbonation conditions	A2	8.93mm	10.25mm	12.75mm	13.56mm
	B2	5.33mm	7.27mm	9.80mm	10.87mm
	C2	3.83mm	6.35mm	6.74mm	8.52mm
	D2	3.21mm	5.79mm	6.30mm	7.41mm



<그림 3.6> Result of accelerated Carbonation (CO₂-5%)

측정결과에서도 알 수 있듯이 5% 탄산화 농도조건과 100% 탄산화농도 동일조건에서 유기계 방청제의 혼입량이 증가할수록 탄산화 깊이가 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 유기계 방청제 혼입이 0%인 A1과 A2의 경우 촉진 탄산화시 침투깊이가 높게 나타났고, 유기계 방청제 혼입이 4%, 6%에서는 탄산화침투깊이가 낮게 나타났다. 이는 유기계 방청제 혼입으로 시멘트 콘크리트에 CO₂가 아민유도체와 직접적으로 반응하여 탈 양성자화 되면서 산성상태의 물질을 생성하여 안정화된 상태, 즉 CO₂ 고정화되었기 때문인 것으로 판단된다.



<그림 3.7> Result of accelerated Carbonation (CO₂-100%)

방청제가 혼입된 표면피복재의 도포에 따른 탄산화 억제 실험결과를 표 3.9에 나타내었고 있으며, 그림 3.8은 재령 28일에서의 촉진 탄산화 침투깊이를 나타낸다. 최초 14일간 촉진 탄산화된 무도포 콘크리트 시험체에 대하여 표면피복재를 각각 차별화하여 도포 시공한 후 다시 5% 탄산화 농도조건에서 촉진 탄산화를 진행하였다. 촉진 탄산화 침투깊이 결과 유기계 방청제가 혼입된 표면피복재를 도포한 시험체가 기존 아질산계 방청제를 혼입한 표면피복재보다 침투깊이가 더 작은 것으로 나타났다. 이러한 결과는, 본 논문에서 언급 했듯이 CO₂가 기존 아질산계 방청제보다 유기계인 아민유도체와 직접적으로 반응하여 탈양성자화 되면서 산성상태의 물질을 생성하여 안정화된 상태로 존재하였기 때문인 것으로 판단된다.

<표 3.9> Result of accelerated Carbonation

Type		Carbonation penetration depth(mm)				
		Carbonation penetration(days)				
		14day	+7day	+14day	+21day	+28day
None apply		5.12mm	7.48mm	11.65mm	15.27mm	20.74mm
Surface coating material	Ca(NO ₂) ₂	5.17mm	6.34mm	6.99mm	8.54mm	12.56mm
	LiNO ₂	5.09mm	6.27mm	6.85mm	7.11mm	10.78mm
	Organic Corrosion inhibitor	5.15mm	5.19mm	5.45mm	5.64mm	6.67mm



(a) None apply



(b) Ca(NO₂)₂



(c) LiNO₂



(d) Organic Corrosion inhibitor

<그림 3.8> Carbonation penetration depth(28day)

2) 시차열 중량분석(TG-DTA)

① 실험방법 및 계획

TG(Thermogravimetry, 열중량법)-DTA(Differential Thermal Analysis, 시차열분석법) 분석법은 열분석법의 일종으로 온도를 서서히 높이면 온도변화에 대한 물질의 상태변화는 각각의 물질에 따라 특성이 다르기 때문에 이 과정에서의 상태변화를 조사함으로써 시료는 어떤 물질이 어느 정도 함유되어 있는가를 알 수 있다. 특히, 탄산칼슘 및 수산화칼슘을 정량하여 주로 탄산화의 정도를 정량적으로 파악하고자 할 때 유용하게 적용된다. 콘크리트가 고온에 노출되면 시멘트 경화체가 열을 받게 되며, 약 100℃ 정도까지는 특별한 변화 없이 콘크리트중에 포함된 수분이 증발, 건조된다. 100℃ 이상에서 250℃ 까지는 CSH 수화물의 증간수인 H₂O가 소실되어 CSH gel 수화물의 분해가 일어난다. 250~350℃ 에서는 Al₂O₃와 Fe₂O₃를 함유한 수화 생성물이 탈수하여 수축하기 때문에 미세한 마이크로 균열이 발생한다. 450 ~ 500℃가 되면 수산화칼슘 [Ca(OH)₂]중의 (OH) 결정수가 탈수하여 CaO로 분해가 일어나고, 850~950℃의 고열을 받으면 CaCO₃의 CO₂ 분해가 일어나게 된다. 이외에도 콘크리트 중의 골재나 수화물에 함유된 실리카 성분(SiO₂)이 온도 300℃ 부근에서는 1차 상태 변이를 일으키며, 이수석고(CaSO₄ · 2H₂O)는 120 ~ 150℃ 부근에서 반수석고(CaSO₄ · 1/2H₂O)로 변환된다.



시차열중량분석 실험인자 및 수준은 유기계 방청제의 혼입량에 따른 표면피복재를 대상으로 하여 진행하였다. 표 3.10에 실험인자 및 수준을 정하였고, 표 3.11에 시험체의 배합표를 나타내었다.

<표 3.10> Test factor and levels

Test Factor	Levels	Remarks
Organic Corrosion Inhibitor amount	0%, 2%, 4%	W/C(%) = 40% 28day
CO ₂ Concentration	None 100%	

<표 3.11> Mixture proportion

Type	Mixture proportions		Remarks
None Carbonation	A1	Surface coating material + Inhibitor 0%	W/C(%) = 40%
	B1	Surface coating material + Inhibitor 2%	
	C1	Surface coating material + Inhibitor 4%	
100% Carbonation conditions	A2	Surface coating material + Inhibitor 0%	
	B2	Surface coating material + Inhibitor 2%	
	C2	Surface coating material + Inhibitor 4%	

② TG-DTA 평가 결과 및 분석

본 연구에서는 탄산칼슘 생성량을 이용하여 이산화탄소의 고정화 특성을 평가하였다. TG-DTA의 승온조건을 20℃/min으로 설정, 수산화칼슘과 탄산칼슘의 정량은 초기 시료중량을 대상으로 수산화칼슘 및 탄산칼슘의 중량함유율(백분율)인 질량비를 분석하였으며, 온도별 TG-DTA 결과 그래프에 각각 온도 구간에서의 감량에 따른 수산화칼슘량, 탄산칼슘량 산정을 식3.8, 3.9를 이용하여 계산하였다. 온도변곡점 선정은 본문에 기술되어 있는 바와 같이 기존 연구자들의 연구내용을 참고하여 450~500℃ 구간을 수산화칼슘 분해 구간, 850~950℃ 구간을 탄산칼슘 분해 구간으로 설정하여 각각의 결과치를 산출하였다.

$$\text{수산화칼슘량(mg)} = \text{시료감량 [450℃~500℃]} \times (\text{Ca(OH)}_2\text{분자량}/\text{H}_2\text{O분자량}) \quad \text{식 3.8}$$

$$\text{탄산칼슘량(mg)} = \text{시료감량 [850℃~950℃]} \times (\text{CaCO}_3\text{분자량}/\text{CO}_2\text{분자량}) \quad \text{식 3.9}$$

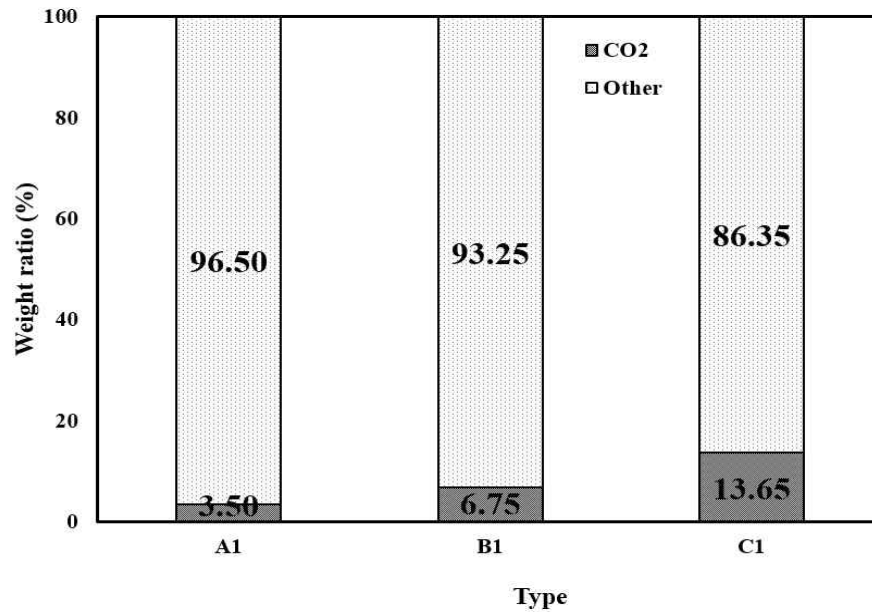
TG-DTA 실험은 표면피복재의 이산화탄소 고정화 특성을 확인하기 위한 실험으로서 실험체 중 탄산화된 부분에서 채취한 시료를 대상으로 실시하였다. 그 결과, B, C 시료의 CO₂ 흡수량이 많은 것으로 나타났다. 반면, 탄산화 깊이는 유기계방청제 혼입에 따른 탄산칼슘의 생성 증가가 실험체 외곽부의 시멘트 매트릭스 내의 공극을 충전하여 내부로의 이산화탄소의 침투를 억제하는 것으로 판단된다. 시차열중량분석 실험(TG-DTA)으로 수산화칼슘량, 탄산칼슘량을 산출하고 각각의 질량비와 고정화된 CO₂ 질량비를 계산하였다. 표 3.12와 표 3.13은 비탄산화, 100% 이산화탄소 농도에서 탄산화된 시료의 수산화칼슘, 탄산칼슘, 이산화탄소의 질량과 시료 무게에 관한 질량비를 나타낸 것이다. 물시멘트비 40%의 Type-A1(0%)와 비교하여 유기계 방청제 혼입 시료 Type-B1(2%)와 Type-C1(4%) 모두 CO₂ 고정 메커니즘으로 인하여 탄산화 후 수산화칼슘량이 저감하고 탄산칼슘량은 증가한 것을 알 수 있다. 또한, 생성된 탄산칼슘량으로 CO₂ 고정량을 산출한 결과, Type-B1과 Type-C1의 경우 방청제혼입으로 CO₂ 고정량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그림 3.11는 온도변곡점을 선정하여 분석한 TG-DTA 실험결과를 나타내고 있으며 그림 3.9 및 그림 3.10은 시료질량 대비 CO₂ 고정량 질량비를 나타내었다.

<표 3.12> Results of the amount of calcium hydroxide and calcium Carbonate

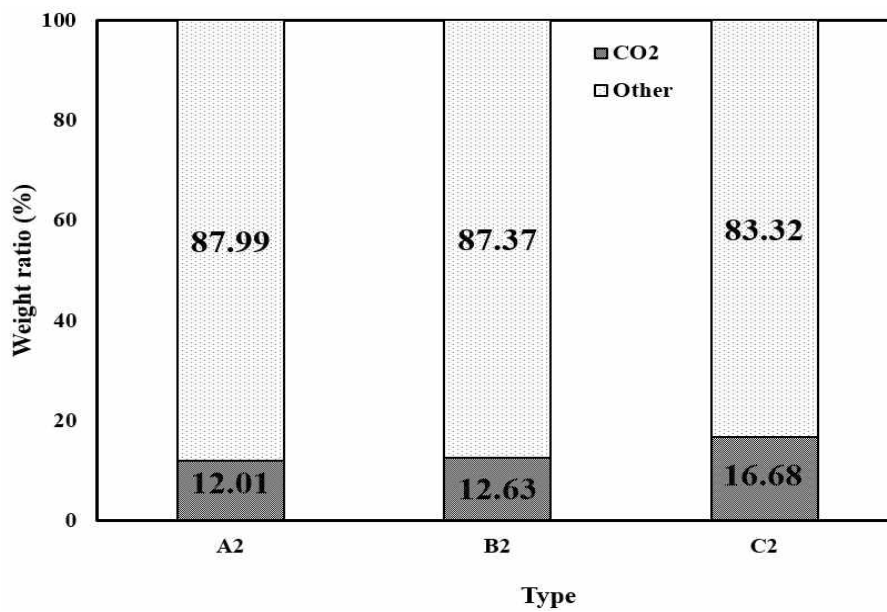
Type		Calcium hydroxide mass after carbonation (mg)	Calcium Carbonate mass after carbonation (mg)	Calcium hydroxide mass ratio after carbonation (%)	Calcium Carbonate mass ratio after carbonation (%)
None Carbonation	A1	5.34	2.40	17.70	7.96
	B1	3.14	3.54	13.61	15.36
	C1	2.81	6.71	13.00	31.05
100% Carbonation conditions	A2	3.26	7.37	12.07	27.31
	B2	3.90	9.15	12.24	28.73
	C2	2.69	8.98	11.39	37.95

<표 3.13> Result of CO₂ fixation mass after Carbonation

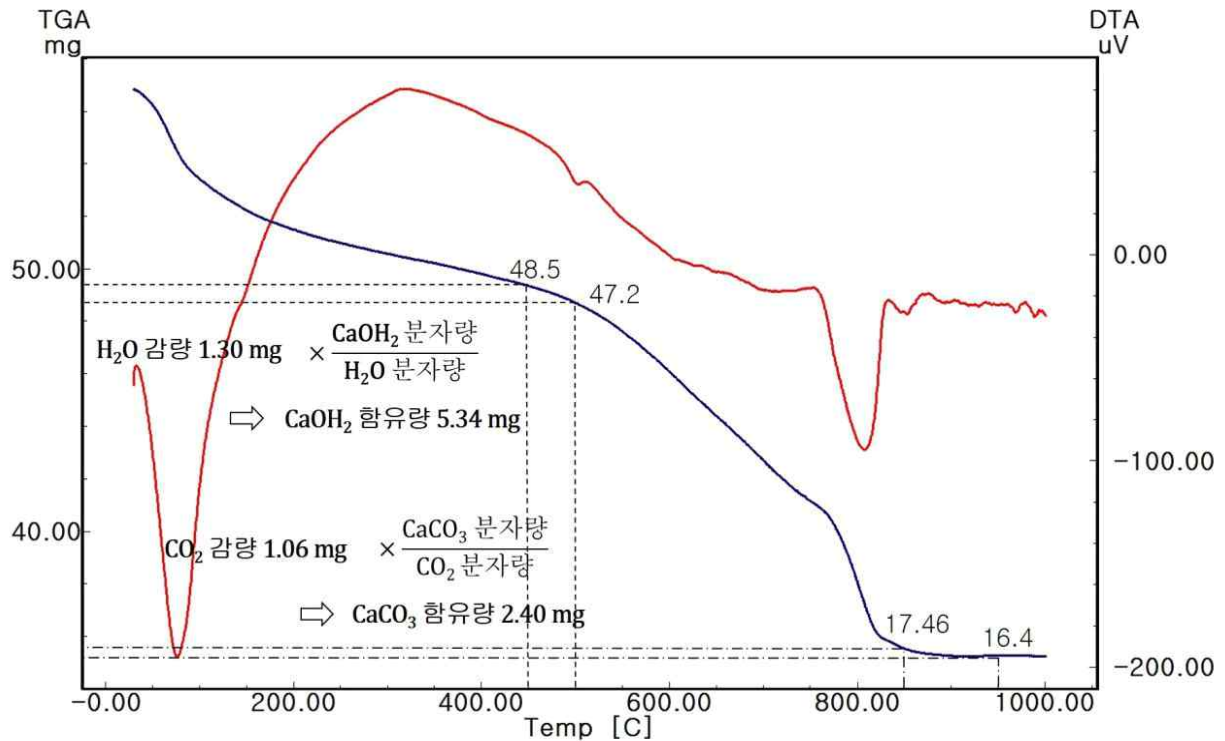
Type	None Carbonation CO ₂ fixation mass(%)	CO ₂ ,100% CO ₂ fixation mass(%)
A	3.50	12.01
B	6.75	12.63
C	13.65	16.68



<그림 3.9> Sample mass vs. CO₂ fixation mass(Non Carbonation)



<그림 3.10> Sample mass vs. CO₂ fixation mass (CO₂, 100%)



<그림 3.11> Result of TG-DTA (A1-None Carbonation)

3) SEM-EDS 분석

실험적으로 SEM-EDS를 측정하기 위하여 그림 3.12와 같은 FE-SEM, EDS(MIRA3 LMH, Tescan Ltd., EDAX APOLLOX, Ametex Ltd.)를 사용하여 침전물의 결정형태에 대한 상과 성분조성을 SEM 분석을 통하여 실시하였다. 실험인자 및 수준과 배합표는 시차 열 중량 분석(TG-DTA)과 동일하게 배합된 6종류의 시험체에 대하여 지름 100mm, 두께 1~2mm의 시험체를 제작하여 양생온도(20 ± 3) $^{\circ}\text{C}$, 습도 80% 이상에서 24시간 경과 후 탈형하여 재령 28일까지 온도 (20 ± 3) $^{\circ}\text{C}$, 습도 (60 ± 10)%에서 양생한다. 그리고 비탄산화 및 탄산화 농도 100%에서 촉진 시험체가 완전 탄산화 된 이후 6종류의 촉진한 시험체에 대하여 SEM-EDS 측정을 시작한다.



<그림 3.12> SEM-EDS 실험 광경

시험 측정 후, SEM을 통하여 시료 모습을 확인할 수 있었으며, EDS를 통해 그 시료의 원소성분을 파악하였다. 이 때 EDS의 경우, 각 원소 성분의 질량비율과 원자량함유량 비율로 결과가 검출되며, 이 때 질량비율로 peak가 나타내어진다. 표 3.14는 산출된 탄소, 산소, 칼슘의 질량비를 나타내고 있다. 본 연구의 SEM-EDS 실험결과에서 알 수 있듯이 이 산화탄소 고정화로 인하여 축진탄산화를 통하여 탄소량이 증가하게 되며, 조직이 팽창, 공극을 채우게 되어 치밀해지는 것을 확인할 수 있다. 유기계 방청제의 혼입량에 따라 CO2 고정량이 증가하게 되어 탄소와 산소의 질량비가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그림 3.13은 탄산화 조건에서의 각 이온의 조직과 EDS peak를 나타내었다.

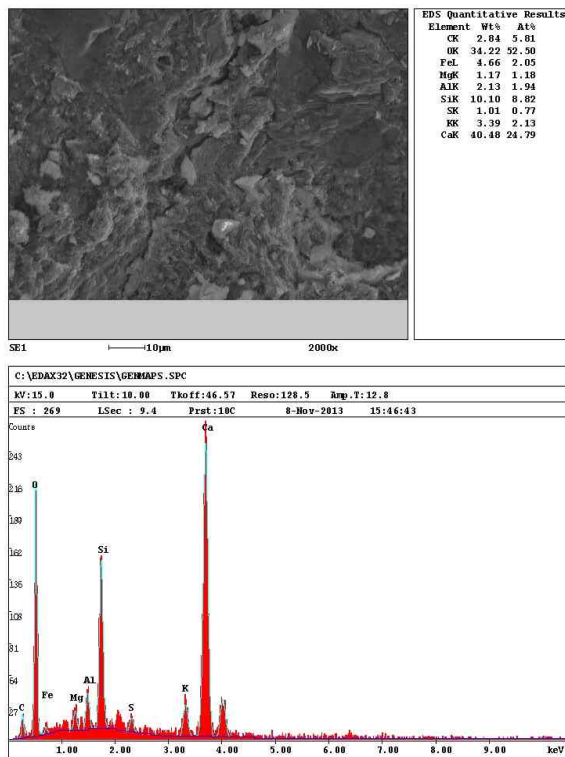
<표 3.14> SEM-EDS 실험결과에 따른 이온 별 질량비

Type	비탄산화 농도조건 이온 질량비(%)			100% 탄산화 농도조건 이온 질량비(%)		
	탄소(C)	산소(O)	칼슘(Ca)	탄소(C)	산소(O)	칼슘(Ca)
A	2.84	34.22	40.48	7.94	33.48	33.79
B	3.52	38.08	42.80	9.07	36.51	37.71
C	8.53	42.95	41.16	10.40	42.01	37.16

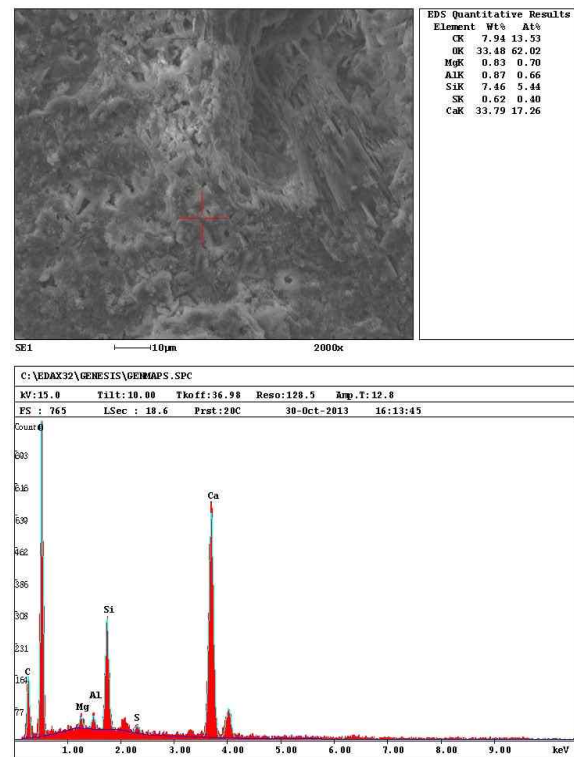
*A : OPC + Water,

*B : OPC + Water + Inhibitor 2%(분체질량비)

*C : OPC + Water + Inhibitor 4%(분체질량비)

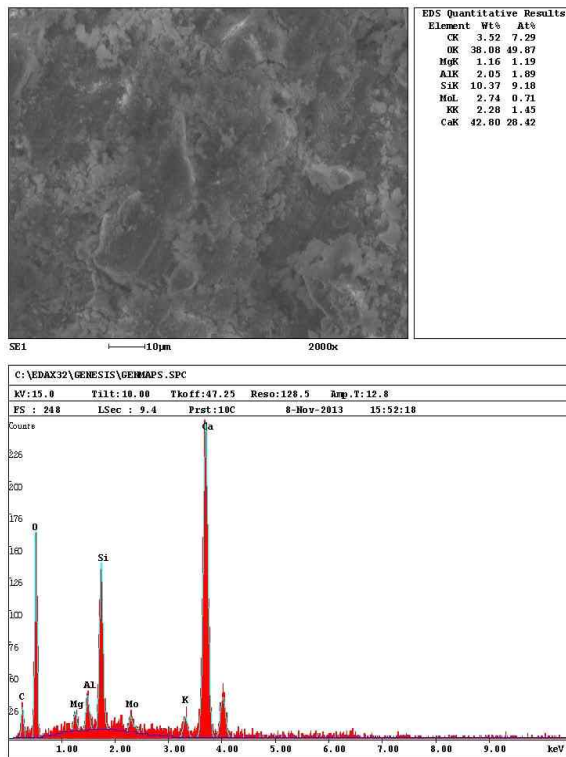


(a) A1 - 비탄산화

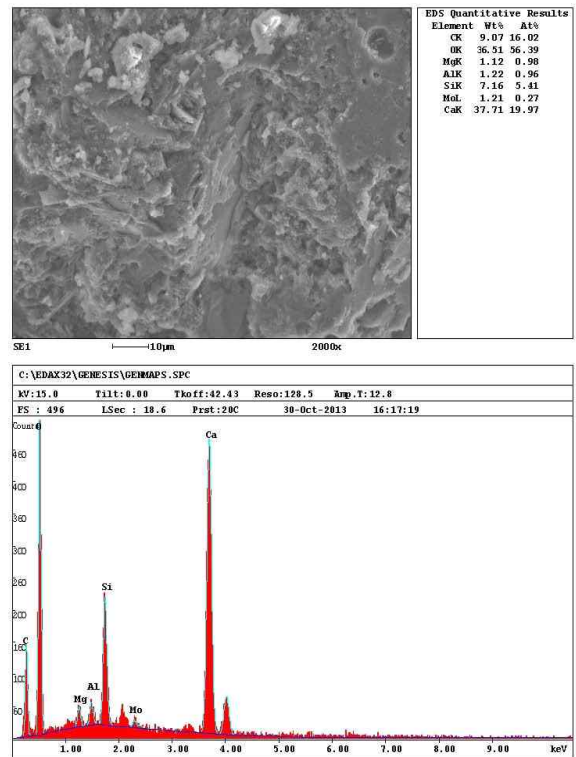


(b) A2 - 탄산화 100%

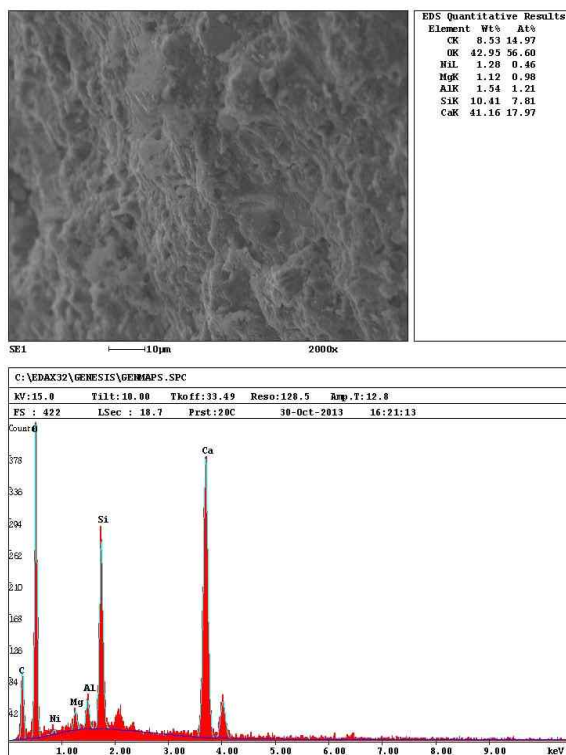
<그림 3.13> SEM-EDS peak 실험 결과



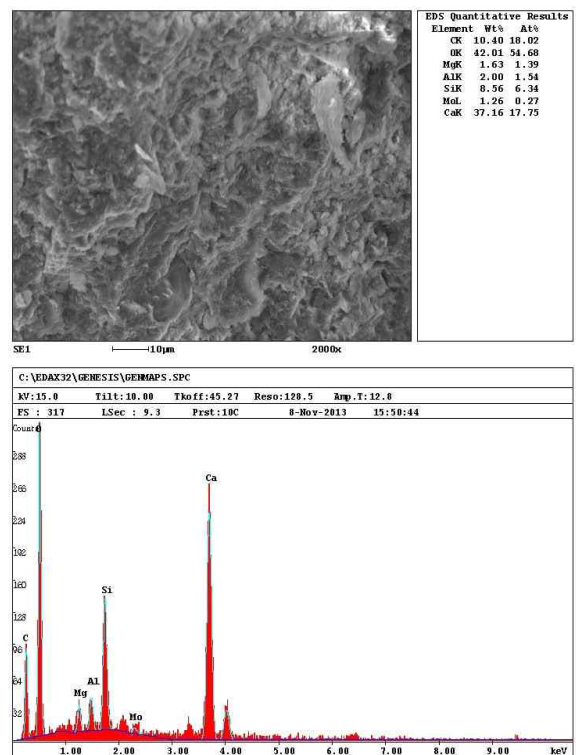
(c) B1 - 비탄산화



(d) B2 - 탄산화 100%



(e) C1 - 비탄산화



(f) C2 - 탄산화 100%

<그림 3.13> SEM-EDS peak 실험 결과

4) MIP에 의한 미세구조

그림 3.14는 경화된 시험체의 공극 분포 및 공극률을 측정하기 위하여, MIP (Mercury Intrusion Porosimetry)를 이용하여 공극률을 측정하는 광경이다. 측정에 사용된 시험체는 중앙부에서 채취한 시편을 대상으로 5 mm정도로 절단한 시편을 아세톤 용액 중에 24시간 담가둔 후 2시간 동안 건조로에서 건조 시킨 후 약 2g 정도 건조 시료를 채취하여 측정시료로 하였다. MIP의 측정원리는 젖지 않은 유체는 외부에서 압력이 작용할 경우만 고체 내부로 침투되는 특성을 이용하여 다공질성 고체의 공극특성을 측정하는 방법으로 수은에 작용하는 압력(P)과 침투량을 Washbourn 방정식을 이용하여 공극률과 공극분포를 변환하는 방법을 적용하였다.



(a) 수은압입 시험장치



(b) 시료 준비



(c) 시료 건조



(d) 실험 실시

<그림 3.14> 수은압입법에 의한 공극 분포 측정

공극율 및 공극의 크기를 분석하기 위하여 MIP에 의한 미세구조를 실시한 실험결과는 표 3.15와 그림 3.15~그림 3.16에 나타내었다. 측정결과에 의하면, 모든 시험체에서 탄산화로 인하여 공극율이 저감되었으며, 공극의 직경도 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 특히 유기계 방청제 혼입량이 증가 할 수록 탄산화 후에 가장 작은 공극율을 나타냈으며, 공극의 크기 분포도 비탄산화 방청제 혼입을 4%에서 1,000 nm 이하로 이산화탄소 고정화로 인한 조직의 치밀화가 유효함을 확인하였다.

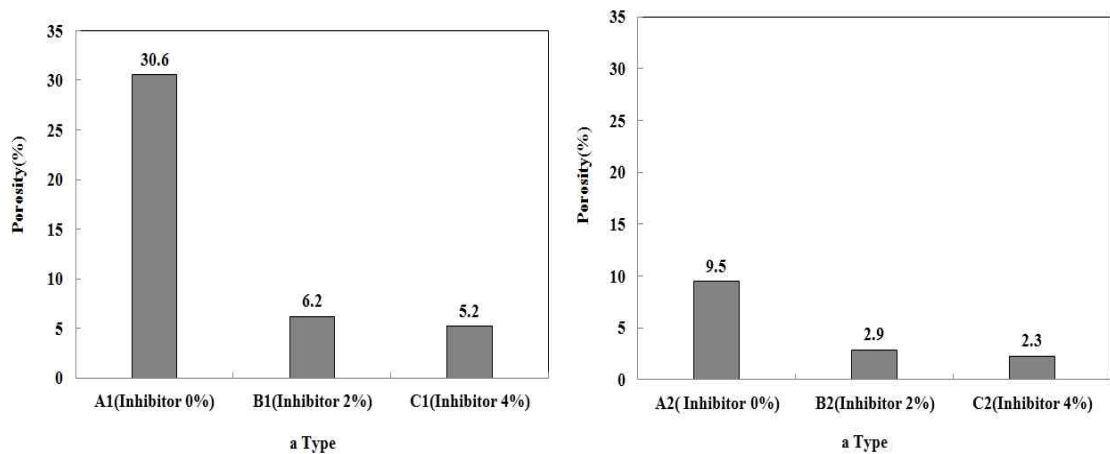
<표 3.15> MIP(공극율) 실험결과

Type	비탄산화 농도조건 공극율(%)	100% 탄산화 농도조건 공극율(%)
A	30.6	9.5
B	6.2	2.9
C	5.2	2.3

*A : OPC + Water,

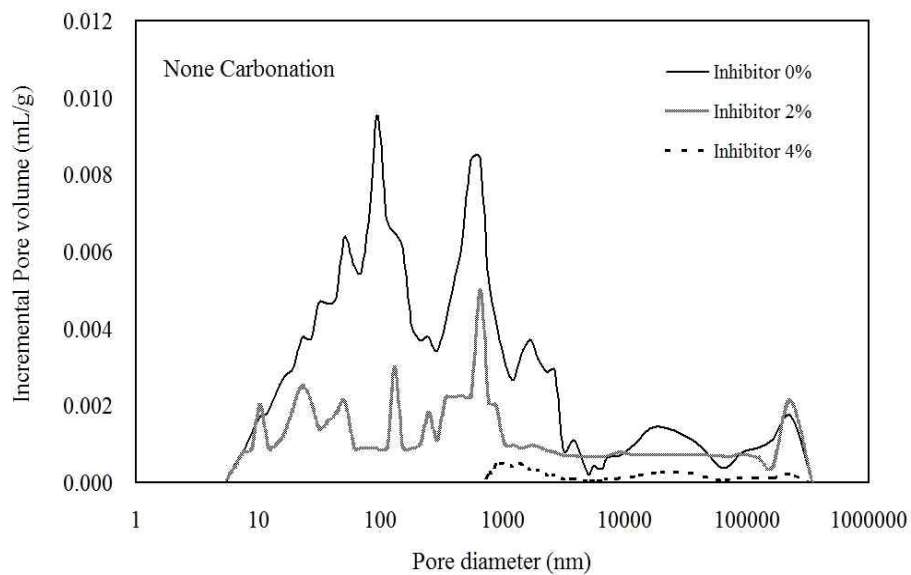
*B : OPC + Water + Inhibitor 2%(분체질량비)

*C : OPC + Water + Inhibitor 4%(분체질량비)

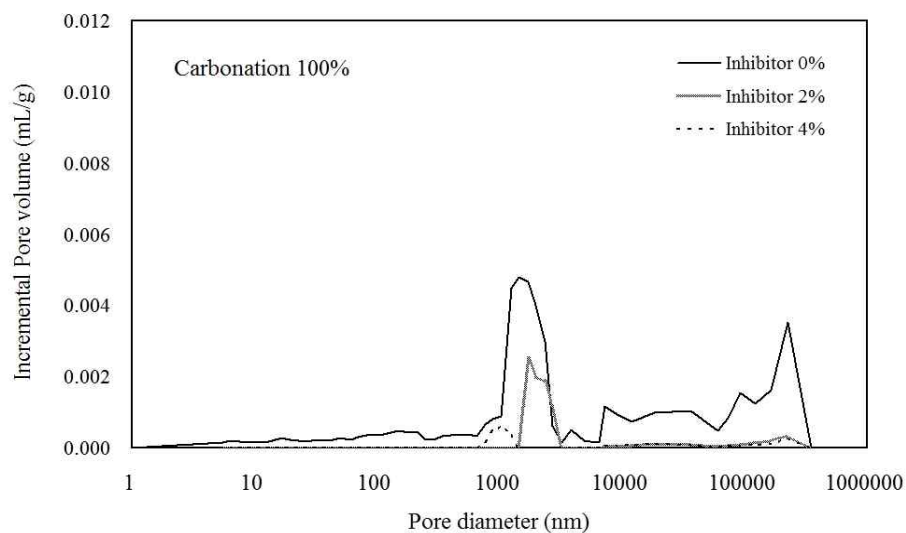


(a) A1 - 비탄산화 (b) A2 - 탄산화 100%

<그림 3.15> 공극을 실험결과



<그림 3.16> 공극분포 실험결과(비탄산화)



<그림 3.17> 공극분포 실험결과(탄산화 100%)

(2) Cl⁻ 이온을 고정하는 특성평가

① 실험방법 및 계획

본 실험은 유기계 방청제를 대상으로 염소이온(Cl⁻) 고정화 능력을 평가하기 위하여 유기계 방청제 혼입량과 염분혼입량에 따른 염화물량(전염화물량, 자유염화물량)과 부식전위, 부식면적율을 측정하여 염소이온(Cl⁻) 고정화의 메커니즘을 규명한다. 표 3.16에 실험요인과 수준을 나타내고 있으며 실험요인은 유기계 방청제 혼입량 (염소이온 농도와 방청성분의 물비 4단계 0, 0.3, 0.6 1.2), 염소이온 함유량 (Cl⁻ 1.2 kg/m³, 2.4 kg/m³)이다. 표 3.17은 시험체 배합표를 나타낸다.

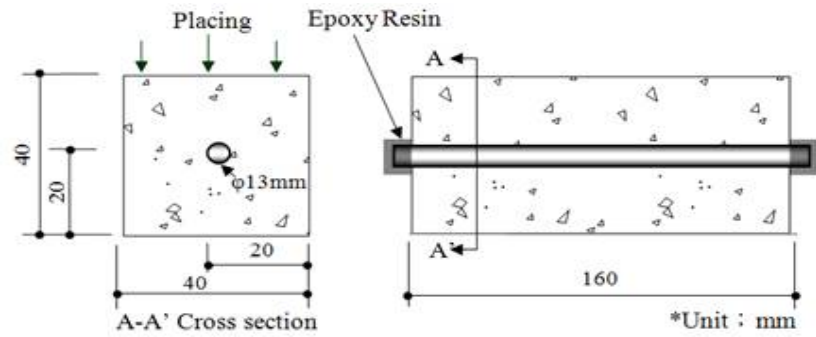
표 3.16 실험인자 및 수준

Test Factor	Levels
방청제 종류	유기계 방청제
방청제 혼입량	염소이온 농도와 방청성분의 물비 4단계 (물비 0, 0.3, 0.6 1.2)
염소이온(Cl ⁻)함유량	Cl ⁻ 1.2 kg/m ³ , 2.4 kg/m ³
부식촉진방법 및 Cycle	오토클레이브 부식촉진(KS F 2599), 건습반복 부식촉진 5Cycle, 10Cycle(KS F 2599)
측정항목	전염화물, 자유염화물량, 부식전위, 부식면적율,

표 3.17 시험체 배합표

No.	염소이온량 (kg/m ³)	유기계 방청제 혼입량 (Molar ratio)	Mixture proportions	Remark
1	1.2 kg/m ³	0.0	OPC + Water	W/C(%) = 40%
2		0.3		
3		0.6		
4		1.2		
5	2.4 kg/m ³	0.0	OPC + Water	
6		0.3		
7		0.6		
8		1.2		

그림 3.18에 시험체 형상을 나타내고 있으며, 시험체는 40mm×40mm×160mm의 직사각형 몰드에 직경 13 mm의 철근을 피복두께 100 mm로 1개 배근하고 실험인자에 따라 제작한 W/C=40%의 시멘트 페이스트를 타설하여 제작한다. 또한, 부식촉진 시험방법에서는 KS F 2599(철근 콘크리트의 촉진부식 시험방법)표준을 준용하여 오토클레이브 고온고습 실험을 실시하였으며 추가로 부식촉진을 위하여 항온항습챔버를 이용한 건습반복촉진으로 온도 80℃ RH=95% 1일, 80℃ RH=40% 1일, 총 2일을 1Cycle로 하여 5Cycle, 10Cycle에서의 부식 전위와 부식면적율, 염화물량(자유염화물량, 전염화물량)측정함으로써 염소이온(Cl⁻)고정화의 메커니즘을 규명한다.



<그림 3.18> 시험체 형상



<그림 3.19> 오토클레이브 촉진 부식



<그림 3.20> 항온항습 챔버 촉진 부식

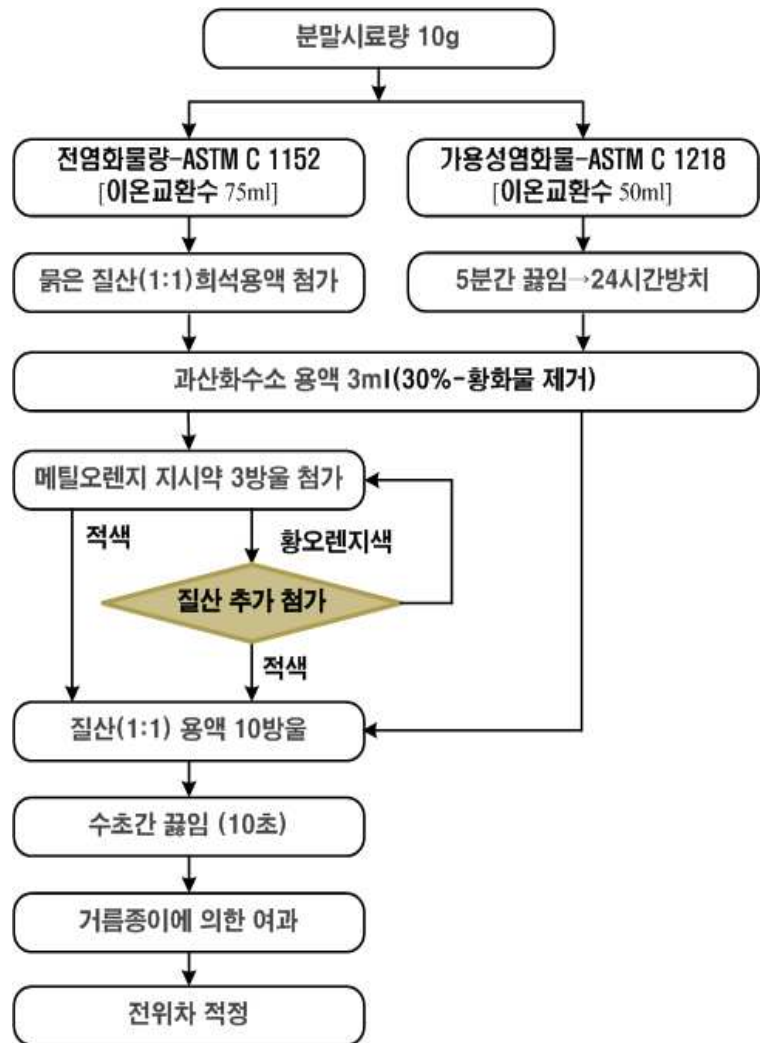
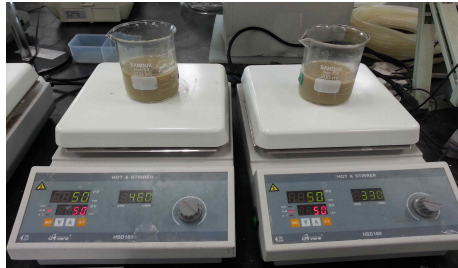


<그림 3.21> 자연전위 측정 광경



<그림 3.22> 염화물량 측정 광경

또한, 부식전위는 부식촉진양생 종료 후 시험체 표면에서 철근의 자연전위를 측정하였다. 기준전극으로는 포화황산동전극(CSE)을 사용하였으며 공시체는 측정 전일 수중에 24시간 침적시켜 공시체의 함수 상태를 조절하였다. 그림 3.21에 자연전위 측정전경을 나타낸다. 부식면적율은 부식촉진양생 종료 후 공시체를 할렬 파괴하여 철근을 빼낸 후 부식면적율을 측정하였다. 부식면적율은 철근에 생긴 부식의 형상을 투명시트를 이용하여 복사한 후 자동 면적 측정용 소프트웨어를 이용하여 부식면적율을 산정하였다. 마지막 측정 항목으로 시멘트 페이스트 내 염소이온(Cl^-) 고정화 능력을 평가하기 위하여 ASTM C 1152(Standard Test Method for Acid-Soluble Chloride in Mortar and Concrete)과 ASTM C 1218(Standard Test Method for Water-Soluble Chloride in Mortar and Concrete)에 따라 분말시료를 전처리 후 전위차 적정기를 사용하여 염소이온 정량분석 실험을 실시하였다.



<그림 3.23> 염화물량 정량 분석 실험 측정광경 및 정량분석 플로우

② 실험결과 및 분석

본 연구에서는 시멘트 페이스트 내 염소이온의 고정화 특성실험에서 오토클레이브 부식 촉진에 의한 실험결과를 표 3.18에, 건습반복 부식촉진의 5 Cycle, 10 Cycle에 대한 실험 값을 표 3.19와 표 3.20에 나타내었다. 유기계 방청제 혼입량과 부식전위, 부식면적율과의 관계는 그림 3.24과 그림 3.25에 나타내었으며, 모든 부식촉진 조건에서 염소이온(Cl^-) 함유량 1.2 kg/m^3 와 2.4 kg/m^3 에서 철근부식의 평가기준을 부식전위(ASTM C 876) -350 mV 이하의 부식확률로 평가한 경우, 방청제 혼입량에 따른 시험체에 대하여 부식전위는 물비 0.3 이상에서 각 방청성을 확인하였으며 부식면적율에서도 양호함을 확인하였다.

또한, 경화된 시멘트 페이스트내 염화물량을 측정하여 염화물 고정화량 평가에서는 국내 KS 기준(KS F 2713), 미국의 ASTM 규준(ASTM C 1152, ASTM C1218), 일본콘크리트공학회협회의 JCI-규준(JCI-SC4 콘크리트 구조물의 부식 방식에 관한 시험방법 및 규준(안))을 준용하여 산에 녹는 염화물(전염화물)과 물에 녹는 염화물(자유염화물염화물)로 나누어 각 변수별로 5회 이상 분석을 실시하였다.

ASTM이나 JCI 기준에서는 경화콘크리트내 염화물량을 측정하여 샘플시료의 중량비로 나타내고 있으며, 기존연구에서는 실험에서의 측정 전염화물량에서 세공용액중에 자유염화물량을 포함하는 자유염화물량을 고정화량이라고 제안하였다. 본 연구에서는 시멘트 페이스트 내 염화물 혼입량과 유기계방청제의 혼입량에 따른 염소이온 고정화량의 정확한 산정을 위해서 분말시료를 105℃의 건조로 내에서 항량이 될 때까지 건조시켜 건조 후의 시료로 측정하였고, 유기계 방청제의 혼입량에 따른 시멘트 페이스트내 염소이온(Cl⁻)함유량 1.2 kg/m³와 2.4 kg/m³에서 측정한 실험결과는 표 3.18 ~ 표 3.20에 나타내고 있으며, 철근부식에 직접적인 영향을 미치는 자유염화물량은 그림 3.26에 나타내고 있고, 전염화물량은 그림 3.27, 고정염화물량은 그림 3.28에 나타내었다.

각 부식촉진 조건의 염소이온 함유량에서도 유기계 방청제의 혼입량이 증가할수록 시멘트 페이스트 내부에 존재하는 자유 염화물은 크게 감소하였으며 유기계 방청제가 염소이온과 반응하여 염화물이 고정화되었기 때문으로 판단된다.

이상과 같이 유기계 방청제는 염소이온 고정화로 염분에 대한 방청효과가 상대적으로 높은 것을 알 수 있고 염화물 고정화로 인한 외부로 유입되는 Cl⁻의 열화인자 차단능력이 우수함을 확인하였다.

<표 3.18> Autoclave 촉진에 의한 Cl⁻ 고정화

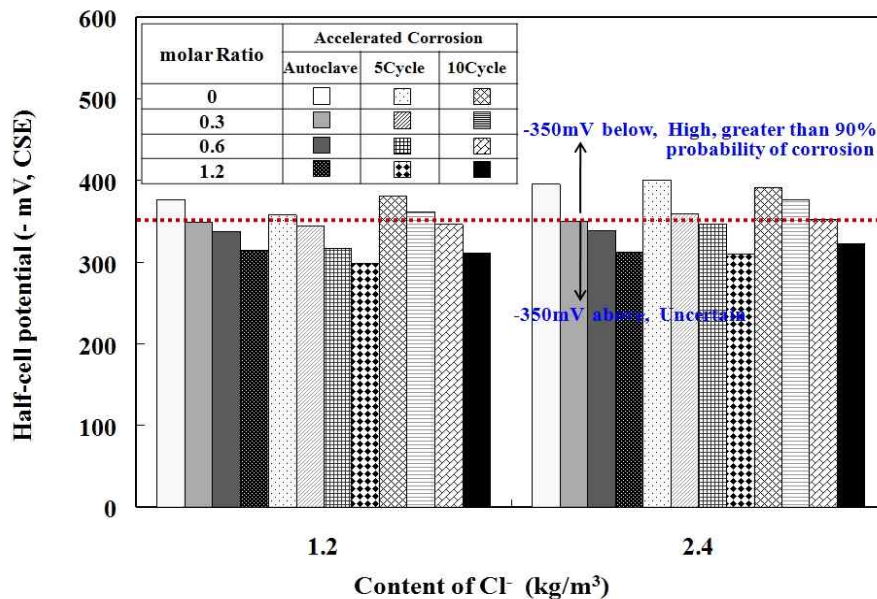
No.	염소이온량 (kg/m ³)	유기계 방청제 혼입량 (Molar ratio)	부식전위 (mV, CSE)	부식 면적율(%)	염화물량(%)		
					자유 염화물량(%)	고정 염화물량(%)	전 염화물량(%)
1	1.2kg/m ³	0.0	-377	14.6	0.0080	0.0333	0.0413
2		0.3	-349	12.2	0.0055	0.0358	0.0377
3		0.6	-337	4.7	0.0037	0.0376	0.0375
4		1.2	-314	2.7	0.0015	0.0398	0.0309
5	2.4kg/m ³	0.0	-395	24.5	0.0199	0.0798	0.0997
6		0.3	-350	10.0	0.0181	0.0816	0.0873
7		0.6	-338	5.7	0.0164	0.0833	0.0769
8		1.2	-312	2.1	0.0098	0.0899	0.075

<표 3.19> 건습반복 부식촉진에 의한 Cl⁻ 고정화 (5 Cycle)

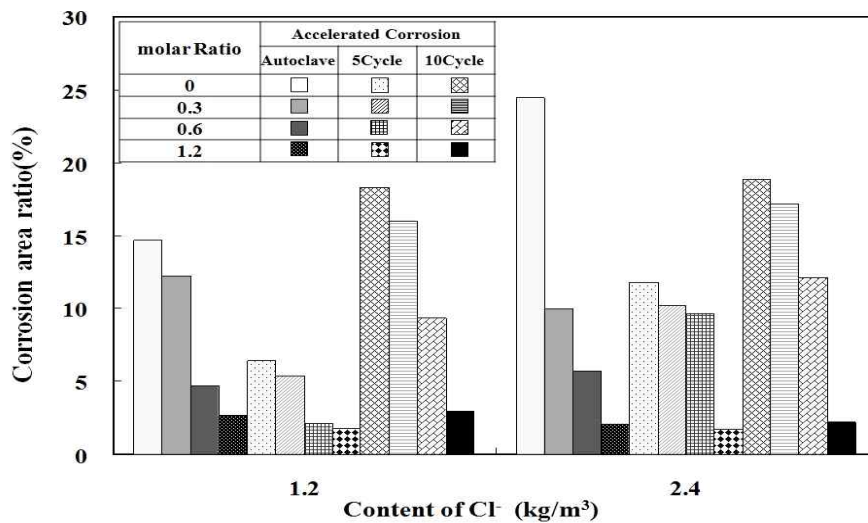
No.	염소이온량 (kg/m ³)	유기계 방청제 혼입량 (Molar ratio)	부식전위 (mV, CSE)	부식 면적율(%)	염화물량(%)		
					자유 염화물량(%)	고정 염화물량(%)	전 염화물량(%)
1	1.2kg/m ³	0.0	-358	6.4	0.0083	0.0341	0.0424
2		0.3	-343	5.4	0.0064	0.0360	0.0386
3		0.6	-317	2.1	0.0046	0.0378	0.0372
4		1.2	-298	1.8	0.0031	0.0393	0.0303
5	2.4kg/m ³	0.0	-401	11.8	0.0207	0.0762	0.0969
6		0.3	-359	10.2	0.0191	0.0778	0.0897
7		0.6	-346	9.7	0.0173	0.0796	0.0758
8		1.2	-309	1.7	0.0102	0.0867	0.0752

<표 3.20> 건습반복 부식촉진에 의한 Cl^- 고정화 (10 Cycle)

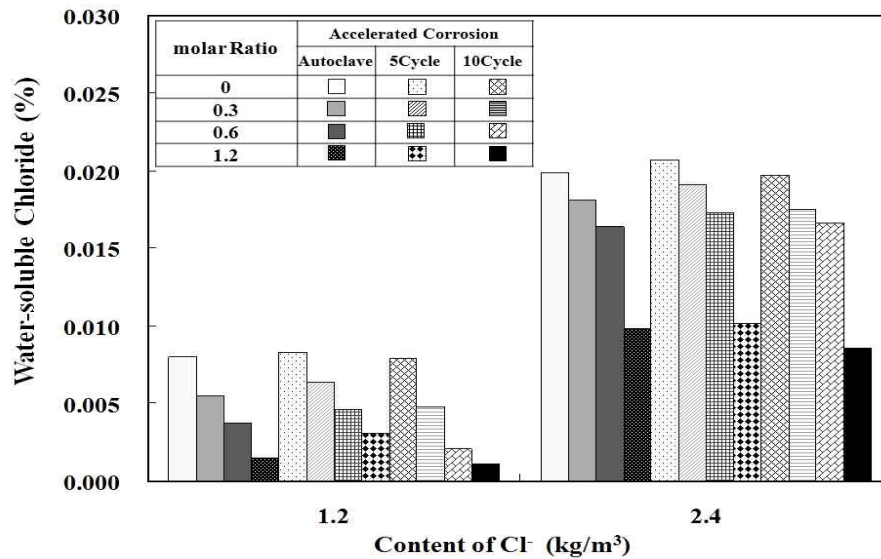
No.	염소이온량 (kg/m^3)	유기계 방청제 혼입량 (Molar ratio)	부식전위 (mV, CSE)	부식 면적율(%)	염화물량(%)		
					자유 염화물량(%)	고정 염화물량(%)	전 염화물량(%)
1	1.2 kg/m^3	0.0	-380	18.3	0.0079	0.0322	0.0401
2		0.3	-361	16.0	0.0048	0.0353	0.0374
3		0.6	-346	9.3	0.0021	0.0380	0.0368
4		1.2	-311	18.8	0.0011	0.0390	0.0314
5	2.4 kg/m^3	0.0	-392	2.9	0.0197	0.0770	0.0967
6		0.3	-377	18.7	0.0175	0.0792	0.0866
7		0.6	-352	16.7	0.0166	0.0801	0.0811
8		1.2	-322	2.2	0.0086	0.0881	0.0746



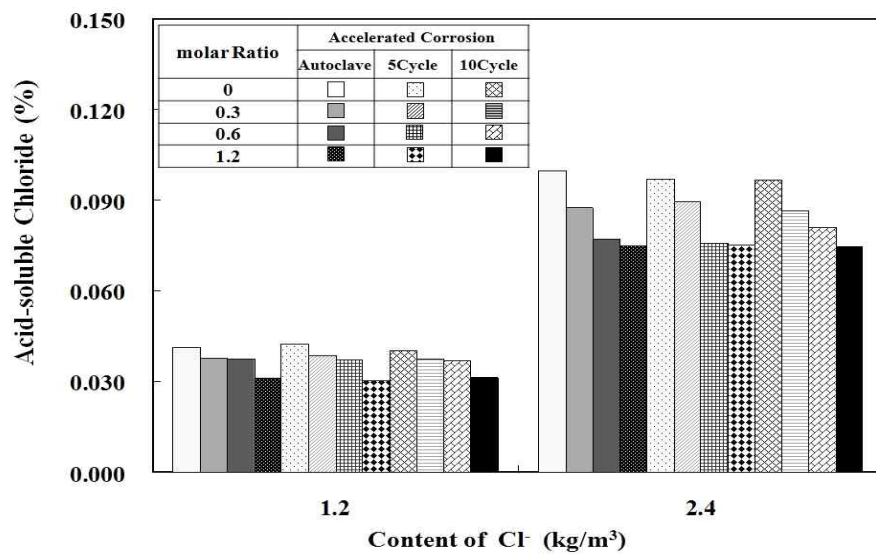
<그림 3.24> 부식전위와 Molar ratio 및 염화물량과의 관계[부식확률]



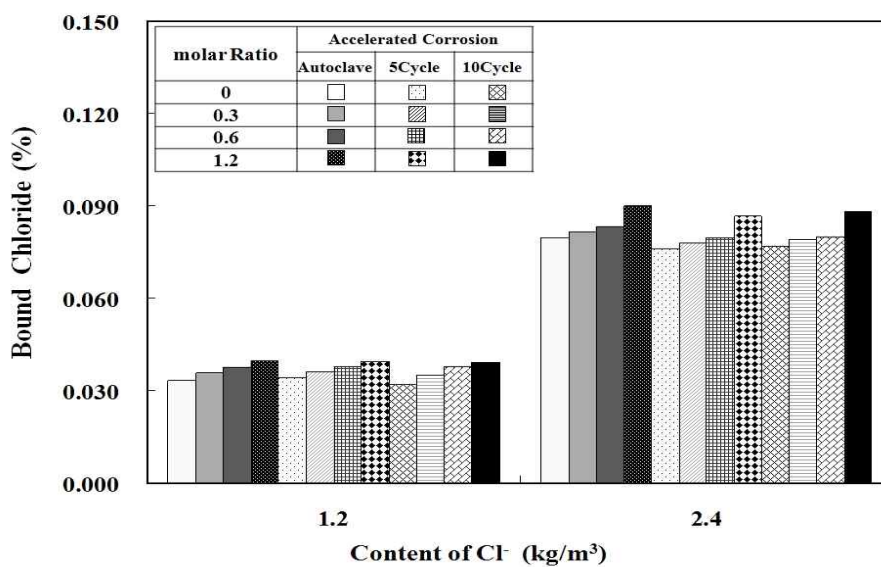
<그림 3.25> 부식면적율과 Molar ratio 및 염화물량과의 관계



<그림 3.26> 자유염 화물과 Molar ratio 및 염화물량과의 관계



<그림 3.27> 전염 화물과 Molar ratio 및 염화물량과의 관계



<그림 3.28> 고정염 화물과 Molar ratio 및 염화물량과의 관계

3. Solution level에서의 전기화학적 방식특성 평가

① 실험방법 및 계획

본 실험에서 사용한 방청제의 물성을 표 3.21에, 철근의 화학조성은 표 3.22에 나타내었으며, 방청제 첨가량에 따른 수용액내에서 전기화학적 특성을 파악하기 위하여 Potentiostat를 이용하여 부식전위(E_{corr})와, 부식속도(CR-Corrosion rate), 부식전류를 측정하여 분극저항(Polarisation Resistance-Rp)을 산정하였다. 또한, 세공용액은 포화 수산화칼슘(용해도 0.173g/100 ml, 20℃)에 NaCl를 첨가하여 제조하였고, 염소이온 농도는(NaCl 첨가량)는 내구수명 예측을 위한 염소이온함량 1.2 kg/m³을 기준으로, 0.6 kg/m³, 2.4 kg/m³, 4.8 kg/m³ 4 수준으로 하였다. 방청제는 종류별 아질산 방청제(아질산칼슘, 아질산리튬)와 유기계 방청제 아민계로 염소이온 함량에 따른 방청성분과 수산화 이온 각각의 물비를 4단계(0.0, 0.3, 0.6, 1.2)로 하여 실험수준을 정하였다. 또한, 전기화학실험을 통해 부식특성에 따른 부식전위와 부식속도, 그리고 부식전류를 통한 분극저항을 측정하였다. 아질산 방청제로서는 LiNO₂는 농도 25%, Ca(NO₂)₂는 농도 30%를 사용하였고, 유기계 방청제의 농도 80% 용액을 사용하였으며, 이를 고려한 첨가량으로 환산하여 실험을 진행하였다. 표 3.23에 실험인자 및 수준을 나타낸다.

<표 3.21> 방청제의 기본물성

분류	주용방청성분	비중	pH	점도	고형분(%)
Nitrite Inhibitors	LiNO ₂	1.12	11.5	13	25
	Ca(NO ₂) ₂	1.30	8.0	10	30
Organic inhibitor	(CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ OH	1.07	11.9	11	80

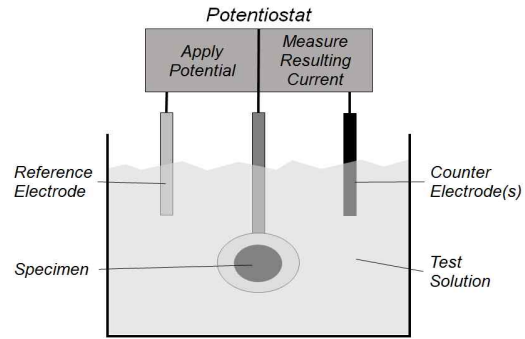
<표 3.22> 철근의 화학조성(%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Sn
0.24	0.26	0.95	0.016	0.008	0.03	0.04	0.01	0.02	0.0005

본 실험에서 사용된 전기화학적 실험기구 Potentiostat를 이용하였으며 기준전극(Reference Electrode), 작동전극(Working Electrode), 보조전극(Counter Electrode)으로 구성되어 있는 실험 기구를 통하여 철근의 자연전위와 분극저항을 측정하였다. 철근의 부식을 측정하기 위하여 지름 D13 mm의 원형철근을 길이 10 mm로 절단하고 철근의 한쪽 단면에 통전용 전선을 납땜하였다. 그 후 전기화학적 특성 값을 측정하는 단면(전선을 납땜한 반대쪽 철근단면)을 제외한 실험체의 다른 부분을 모두 실리콘으로 코팅하여 절연시켰다. No. 1000 샌드페이퍼로 연마한 후, 아세톤으로 세척, 준비된 실험체는 그림 2.31의 시험편 전극을 CaOH₂ 수용액내에 침지시킨 후, 전기화학적 특성인 부식전위와 부식속도를 측정하였다. 측정은 0.1Hz부터 100kHz까지에서 10mV sinusoidal voltage의 주파수를 변경하여 수행하였으며, 데이터 분석은 Metrohm Autolab Nova 1.10 소프트웨어로 실험 데이터를 CPE(constant phase element) 모델에 맞추어 수행하였다. 본 실험에서는 부식전위 및 부식속도는 실험체를 CaOH₂ 수용액에 침지시킨 후 10분 경과한 후 측정하였는데 이는 CaOH₂ 수용액내에서 실험체가 안정한 상태로 안정된 후 실험을 실시하기 위함이었다. 그림 3.29~그림 3.32에 Potentiostat를 이용한 CaOH₂ 수용액내의 전기화학 실험 과정을 그림으로 나타낸다.



<그림 3.29> 전기화학적 방식실험



<그림 3.30> Potentiostat 구성체

<표 3.23> 실험인자 및 수준

No	Content of Cl ⁻	Nitrite Corrosion Inhibitors				Organic Corrosion inhibitor [Amine]		Remarks
		LiNO2		Ca(NO2)2		(CH3)2NCH2CH2OH		
		Molar ratio	Addition	Molar ratio	Addition	Molar ratio	Addition	
		[Cl ⁻]/[NO ₂ ⁻]	kg/m ³	[Cl ⁻]/[2(NO ₂ ⁻)]	kg/m ³	[Cl ⁻]/[OH ⁻]	kg/m ³	
1	0.0kg/m ³	0	0.00	0	0.00	0	0.00	Saturation Ca(OH) ₂ Solution (0.173g/ 100ml)
2	0.6kg/m ³	0	0.00	0	0.00	0	0.00	
3		0.3	1.08	0.3	2.24	0.3	0.45	
4		0.6	2.15	0.6	4.47	0.6	0.91	
5		1.2	4.30	1.2	8.94	1.2	1.81	
6	1.2kg/m ³	0	0.00	0	0.00	0	0.00	
7		0.3	2.15	0.3	4.47	0.3	0.91	
8		0.6	4.30	0.6	8.94	0.6	1.81	
9		1.2	8.60	1.2	17.89	1.2	3.62	
10	2.4kg/m ³	0	0.00	0	0.00	0	0.00	
11		0.3	4.30	0.3	8.94	0.3	1.81	
12		0.6	8.60	0.6	17.89	0.6	3.62	
13		1.2	17.21	1.2	35.77	1.2	7.24	
14	4.8kg/m ³	0	0.00	0	0.00	0	0.00	
15		0.3	8.60	0.3	17.89	0.3	3.62	
16		0.6	17.21	0.6	35.77	0.6	7.24	
17		1.2	34.41	1.2	71.55	1.2	14.48	



<그림 3.31> 시험편 전극(Before)



<그림 3.32> 시험편 전극(After)

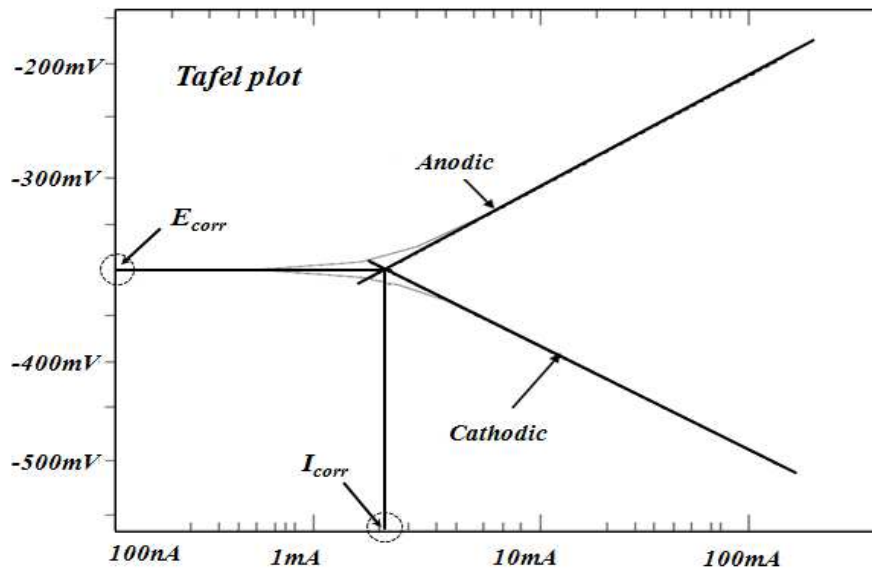
② Tafel 곡선의 해석

철근의 방식 정도를 정량적으로 파악하기 위해서는 부식 전류량을 산정하면 된다. 그림 3.34에 나타난 바와 같이 철근의 부식전류밀도 I_{corr} ($\mu A/cm^2$)는 Anode 분극곡선과 Cathode 분극곡선이 만나는 점에서의 전류 밀도이기 때문에 각각의 분극곡선을 정확히 측정하여 구할 수 있다. 또한, 실험에서의 분극곡선은 자연전위 근방(± 10 mV 정도)에서는 직선성을 나타내며, 자연전위로부터 미소분극량 ΔE 와 이 분극을 발생시키는데 필요한 전류량 Δi 와의 비의 역수는 식 3.10과 같이 부식전류 밀도와 근사적으로 비례 관계가 된다.

$$I_{corr} = K \cdot \frac{\Delta i}{\Delta E} = K \cdot \frac{1}{R_p} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{1}{R_p} \quad \text{식 3.10}$$

K : 타펠상수, β_a, β_c : 음극 및 양극의 타펠상수
 R_p : 분극저항(Polarisation resistance; Ωm^2)
 Δi : 분극을 발생시키는데 필요한 전류량
 ΔE : 미소분극량

여기서, K는 금속종류 및 환경조건에 결정되는 정수이며, Stern-Geary상수로서, 콘크리트 속의 강재부식에 대해서는 26 mV가 많이 사용되어진다. Andrade는 활성상태에서 26 mV, 부동태상태에서는 52 mV를 제안하고 있다



<그림 3.33> Potentiostat을 이용한 Tafel plot

$$CR = I_{corr} K E W / d A \quad \text{식 3.11}$$

CR : 부식속도(mpy)
 K : 상수 1.288×10^5
 EW : The equivalent weight
 d : 밀도
 A : Sample Area

식 3.10에서 얻어진 I_{corr} 을 식 9에 대입하여 철근의 부식속도(CR, Corrosion rate)을 정량적으로 산정하였다. 본 실험에서 부식 전류측정을 위한 Potential sweep rate는 10mV/min으로 하였으며, 전위차 범위는 0~1,000 mV로 설정을 하였다. 그림 3.33에서 철근의 부식 전류밀도 I_{corr} 는 Anode 분극곡선과 Cathode 분극곡선이 만나는 점에서의 절류 밀도이기 때문에 각각의 분극곡선을 정확히 측정할 수 있다면 이 값을 추정할 수 있다.

③ 실험결과 및 분석고찰

표 3.24는 포화 수산화칼슘 수용액 내에서의 전기화학적 방식특성 실험의 결과를 나타내었다. 선행연구에서는 방청제의 종류에 관계없이 몰비가 0.6 초과시 부식이 시작된다고 알려져 있었으나 본 연구에서는 아질산 방청제의 경우 몰비 0.6에서 대부분 방청성능을 확보한 반면, 유기계 방청제의 경우에는 몰비 0.3에서 대부분 방청성능을 확보한 것으로 평가되었다. 이러한 결과로 동일 몰비에서 아질산 방청제보다는 유기계 방청제의 방식성능이 우수한 것으로 판단된다.

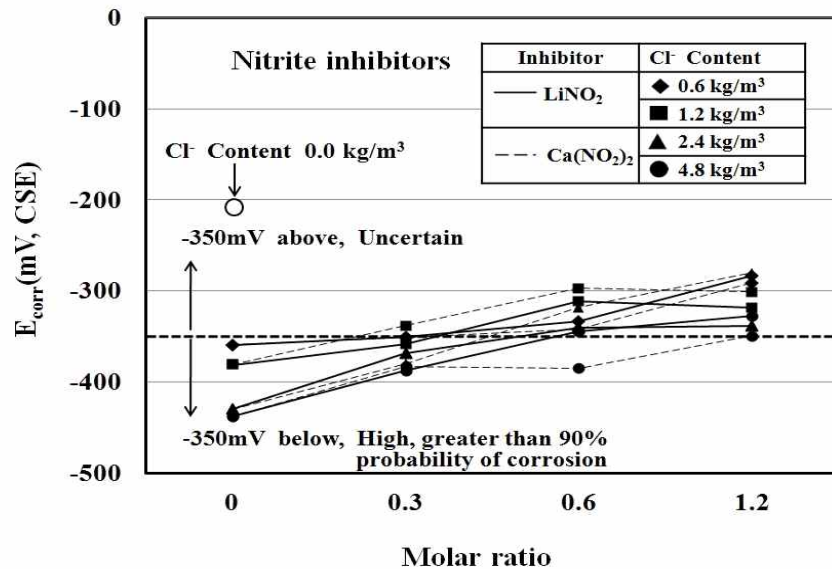
<표 3.24> 실험결과

NO	Content of Cl^-	Nitrite Corrosion Inhibitors								Organic Corrosion inhibitor [Amine]			
		LiNO_2				$\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$				$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$			
		Ecorr	Icorr	CR	Rp	Ecorr	Icorr	CR	Rp	Ecorr	Icorr	CR	Rp
		mV. CSE	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	mpy	Ωcm^2	mV. CSE	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	mpy	Ωcm^2	mV. CSE	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	mpy	Ωcm^2
1	0.0kg/m ³	-207	0.092	0.20	282.6	-207	0.092	0.20	282.6	-207	0.092	0.20	282.6
2	0.6kg/m ³	-359	0.98	1.22	26.53	-359	0.98	1.22	26.53	-359	0.98	1.22	38.81
3		-350	0.73	0.98	35.67	-351	0.83	0.78	31.33	-312	0.22	0.28	100.00
4		-333	0.46	0.77	39.16	-342	0.47	0.73	55.32	-309	0.21	0.22	118.18
5		-283	0.19	0.44	63.41	-291	0.19	0.46	83.87	-208	0.11	0.13	166.4
6	1.2kg/m ³	-381	1.19	1.33	21.85	-381	1.19	1.33	21.85	-381	1.19	1.33	21.85
7		-358	0.87	1.02	29.89	-338	0.44	1.22	58.82	-298	0.20	0.35	106.56
8		-311	0.55	0.85	47.27	-297	0.44	0.99	59.63	-291	0.19	0.24	122.64
9		-318	0.20	0.32	81.25	-301	0.21	0.55	83.07	-290	0.18	0.14	144.44
10	2.4kg/m ³	-430	1.26	1.55	20.63	-430	1.26	1.55	20.63	-430	1.26	1.55	20.63
11		-368	1.05	1.45	24.76	-380	1.04	1.02	25.00	-324	0.21	0.27	83.60
12		-340	0.45	0.88	57.78	-318	0.22	0.97	88.18	-278	0.11	0.22	146.09
13		-338	0.22	0.62	86.67	-280	0.20	0.54	129.3	-262	0.10	0.14	170.5
14	4.8kg/m ³	-438	1.50	1.76	17.33	-438	1.5	1.76	17.33	-438	1.5	1.76	17.33
15		-388	0.90	1.54	28.89	-383	0.67	1.61	38.35	-360	0.33	0.19	60.19
16		-344	0.86	0.94	30.23	-385	0.32	1.10	79.03	-311	0.19	0.17	95.94
17		-327	0.23	0.43	49.06	-349	0.22	0.40	97.74	-302	0.19	0.14	123.81

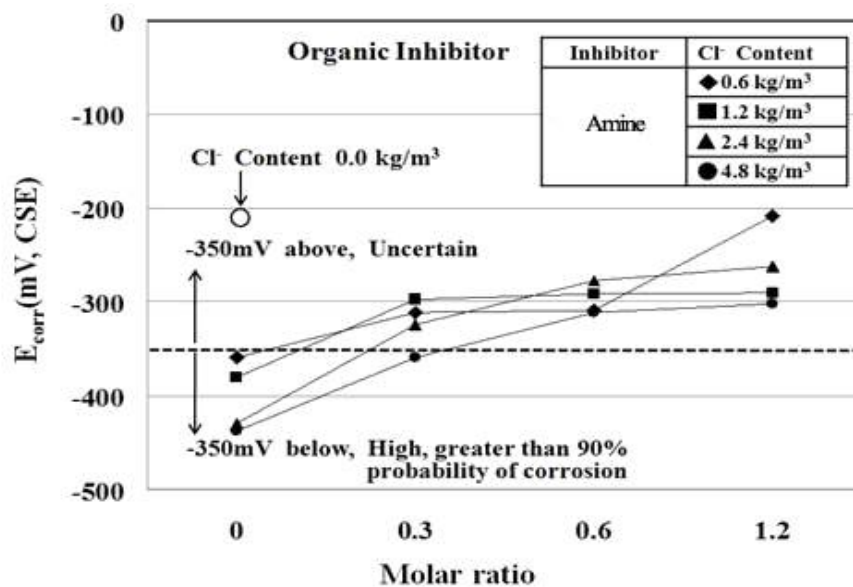
④ 방청제 종류별 부식전위

그림 3.34과 그림 3.35은 각각 아질산 방청제와 유기계 방청제를 대상으로 방청몰비에 따른 부식전위를 나타낸 것이다. 아질산 방청제와 유기계 방청제 모두 방청몰비가 증가할수록 부식전위는 커지는 것을 알 수 있었다. 또한, 그림 2.35에 나타낸 바와 같이 철근 부식의 평가기준을 부식전위(ASTM C 876 -Standard Test Method for Half-cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete) -350mV 이하의 부식확률로 평가한 경우, 아질산 방청제인 LiNO_2 은 염소이온함량 0.6 kg/m³ 일 때 방청몰비 0.3이상, 염소

이온함량 1.2 kg/m^3 , 2.4 kg/m^3 , 4.8 kg/m^3 에서는 방청몰비 0.6이상에서 각각 방청성이 있는 것을 알 수 있다. 또한 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 은 염소이온함량 0.6 kg/m^3 과 1.2 kg/m^3 의 경우 방청몰비 0.3에서, 2.4 kg/m^3 에서는 방청몰비 0.6에서, 4.8 kg/m^3 에서는 방청몰비 1.2에서 방청성능을 확보하는 것으로 나타났다.



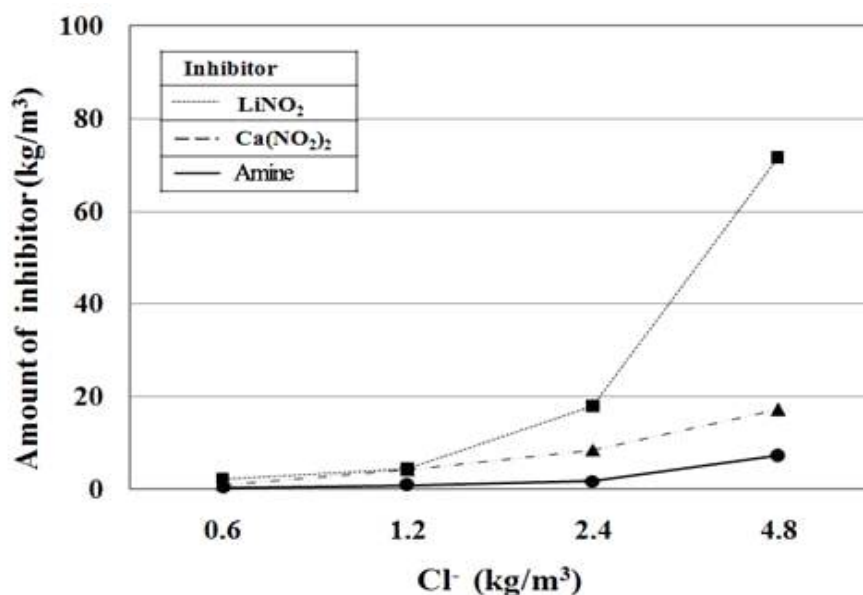
<그림 3.34> 부식전위와 아질산계방청제의 몰비와의 관계



<그림 3.35> 부식전위와 유기계 방청제의 몰비와의 관계

그림 3.35은 유기계 방청제는 방청몰비에 따른 부식전위값을 나타낸 것으로, 동일 방청 몰비에서 유기계 방청제의 부식전위는 전체적으로 부식전위가 크게 나타났으며 방청성능을 부식전위로 평가한 경우 상대적으로 우수한 것으로 나타났다. 또한 아질산 방청제는 방청몰비 0.6에서 대부분 방청성능을 확보한 반면, 유기계 방청제의 경우에는 방청몰비 0.3에서 부터 대부분 방청성능을 확보한 것으로 평가되어 아질산 방청제보다는 유기계 방청제가 방청성능의 우수한 것으로 판단된다. 한편, 그림 3.36은 철근부식의 평가기준을

부식전위(ASTM C 876 -Standard Test Method for Half-cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete) -350 mV 이하의 부식확률로 평가한 경우, 실험에 사용한 방청제를 대상으로 염소이온함량에 따른 방청성능을 확보하기 위한 방청제의 사용량을 나타낸 것이다. 염소이온함량이 커질수록 방청성능을 확보하기 위한 방청제의 사용량은 증가하는 경향을 나타내고 있다. 특히, 아질산계인 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 은 염소이온함량 1.2 kg/m^3 이상부터 그 사용량이 급격히 증가하는 것을 알 수 있으며, 이로 인해 콘크리트의 급결로 인한 시공성 저하 문제가 발생되기 때문에 방청제를 대량으로 혼입하는 것은 어렵다고 판단된다. 이에 반하여 아질산 방청제인 LiNO_2 와 유기계 방청제인 유기계 방청제는 상대적으로 소량의 방청제를 사용하여도 그 방청성능이 확보되는 것을 알 수 있으며, 특히 유기계 방청제인 유기계 방청제는 염소이온함량이 높아도 그 방청제 사용량은 매우 적어 경제적으로도 효과적인 것으로 사료된다.

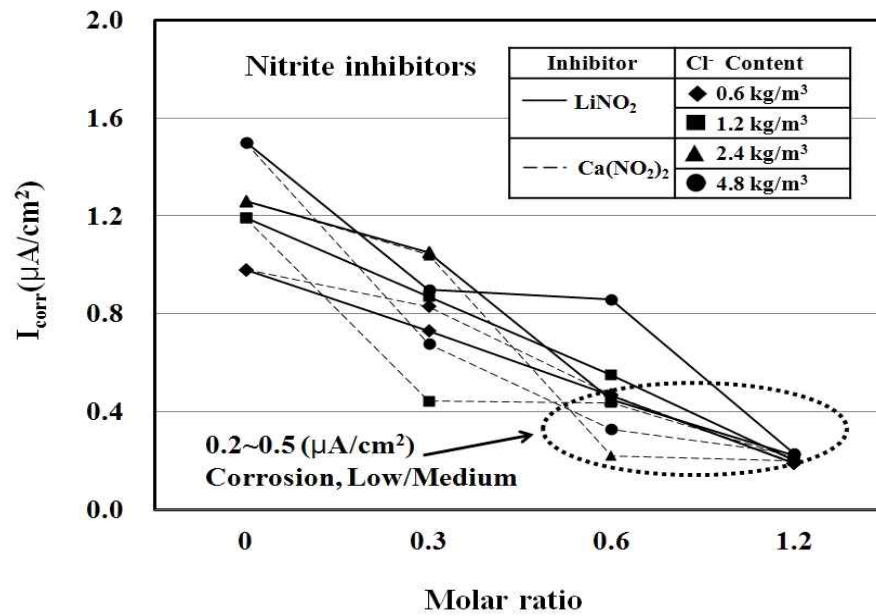


<그림 3.36> 부식전위 기준 방청성능 확보를 위한 방청제 최소 첨가량 비교

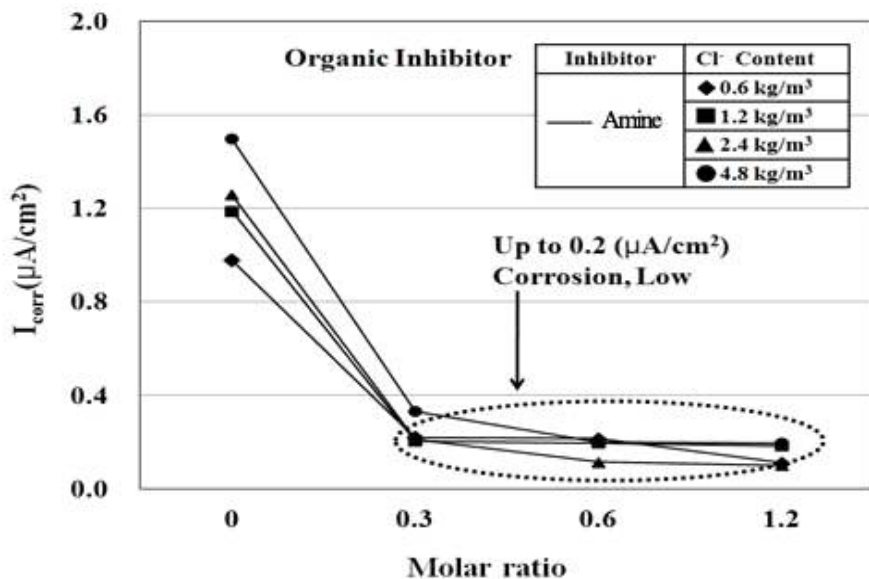
⑤ 방청제 종류별 전류밀도

그림 3.37과 그림 3.38은 각각 아질산 방청제와 유기계 방청제를 대상으로 방청물비에 따른 부식전류밀도를 나타낸 것이다. 방청물비에 따른 수용액내 철근의 부식개시 시 부식전류밀도를 측정하였으며, 부식전류밀도가 $0.2 \sim 0.5 (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$ 에 이를 때 부식이 낮음으로 발생한다는 가정하에 아질산 방청제와 유기계 방청제 모두 방청물비가 증가할수록 부식전류밀도는 작아지는 것을 알 수 있었다. 또한, 그림 3.37에 나타난 바와 같이 부식전류밀도에 의한 부식등급으로 평가할 때 아질산 방청제의 경우 LiNO_2 는 염소이온함량과 방청물비에 관계없이 부식전류밀도 분포가 $0.2 \sim 0.5 (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$ 로 부식이 낮음과 중간상태로 나타났다. 또한, $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 는 염소이온함량 2.4 kg/m^3 이상의 경우 방청물비 1.2이상에서 부식전류밀도가 $0.2 (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$ 정도의 부식 경향으로 방청성이 있는 것을 알 수 있다.

반면, 그림 3.38에 나타난 바와 같이 유기계 방청제를 대상으로 방청물비에 따른 부식전류밀도에서는 부식등급기준 UP to $0.2 (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$ 일때 염소이온함량 0.6 kg/m^3 와 1.2 kg/m^3 은 방청물비 1.2, 염소이온함량 2.4 kg/m^3 , 2.4 kg/m^3 , 4.8 kg/m^3 에서는 방청물비 0.3 이상에서 부식이 낮아 방청성이 있는 것을 알 수 있다.



<그림 3.37> 전류밀도와 아질산계방청제의 몰비와의 관계



<그림 3.38> 전류밀도와 유기계 방청제의 몰비와의 관계

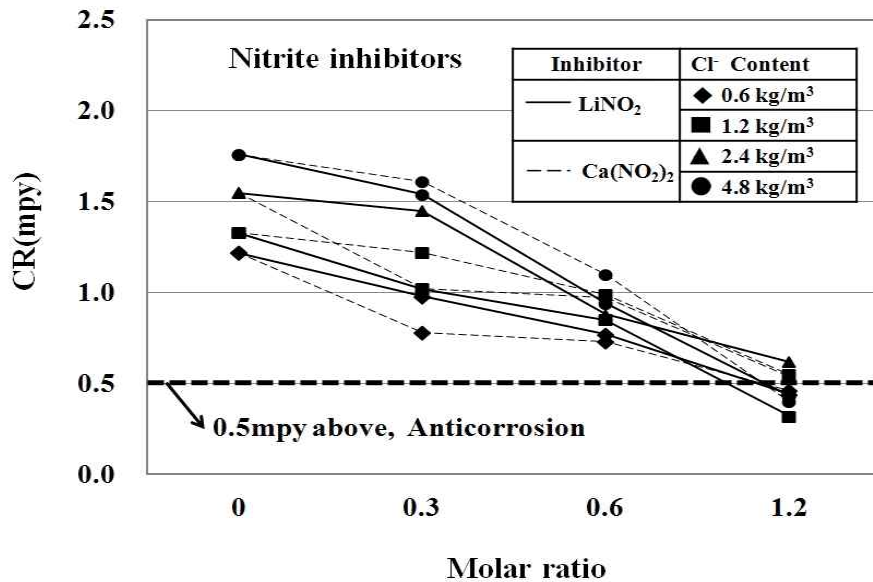
⑥ 방청제 종류별 부식속도

그림 3.39은 아질산계방청제를 대상으로 방청제 종류와 방청몰비에 따른 부식속도를 나타낸 것으로 방식성능 확보평가는 방식기준인 0.5 mpy 이하를 기준으로 실시하였다. 방청몰비가 커질수록 부식속도는 작아지는 경향을 나타내었으며, 특히 아질산계방청제인 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 과 LiNO_2 은 방청몰비가 1.2 이상이 되어야 방식기준 부식속도 0.5mpy를 만족하는 것으로 나타났다. 또한, 부식속도로 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 과 LiNO_2 은의 방식성능을 평가하면 두 방청제의 방식성능에는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

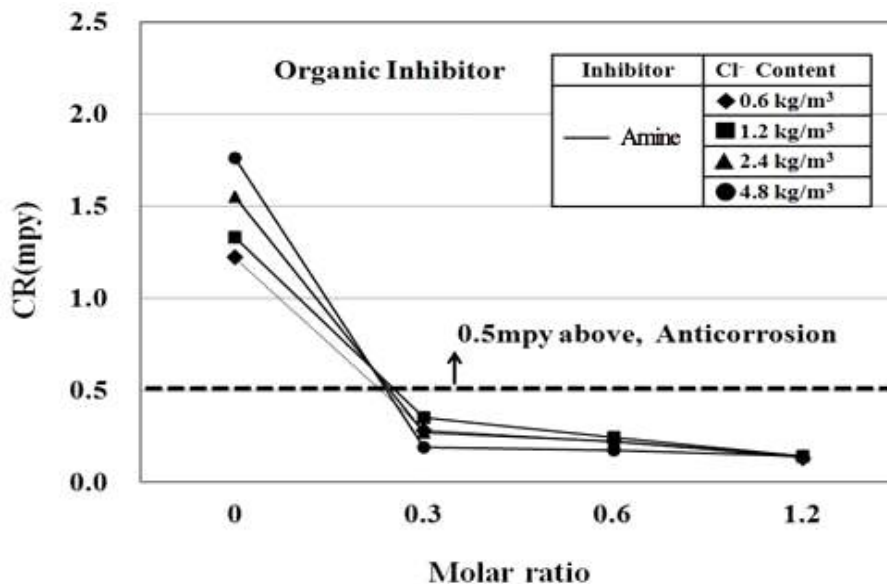
그림 3.40은 유기계 방청제를 대상으로 방청몰비에 따른 부식속도를 나타낸 것으로, 방청몰비가 커질수록 부식속도는 작아지는 경향을 나타내었다. 특히 유기계 방청제는 염소

이온함량 0.6 kg/m^3 , 1.2 kg/m^3 , 2.4 kg/m^3 및 4.8 kg/m^3 에 상관없이 방청몰비 0.3 이상 사용시 부터 전부 부식속도가 급격히 0.5 mpy 이하로 나타나 소량의 방청제 사용으로 우수한 방청성능을 확보하는 것을 알 수 있었다.

따라서 아질산 방청제인 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 과 LiNO_2 은 유기계 방청제의 방청몰비에 따른 부식전위와 부식속도를 분석한 결과, 아질산 방청제는 방청몰비 약 0.6 이상에서 방청성능을 확보하는 것으로 나타났고, 유기계 방청제는 방청몰비 약 0.3 이상에서 방청성능을 확보하는 것으로 나타났다. 이를 종합하여, 염소이온이 함유된 수용액내에서 아질산 방청제보다는 유기계 방청제가 소량 사용하여도 방청성능이 우수한 것으로 판단된다.



<그림 3.39> 부식속도와 아질산계방청제의 몰비와의 관계



<그림 3.40> 부식속도와 유기계 방청제의 몰비와의 관계

⑦ 탄산화(pH 저하) 모사 환경에서의 방청성능 (수용액)

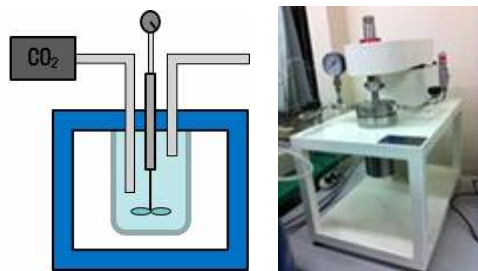
콘크리트는 탄산화 열화로 인하여 pH가 저하되는데, pH 저하는 콘크리트 내부에 매립된 철근의 부동태 피막을 파괴시켜 부식인자들이 철근에 쉽게 도달할 수 있는 환경을 만들게 된다. 본 연구에서는 콘크리트에 탄산화 열화로 인하여 pH 저하에 의하여 철근에 부식이 쉽게 발생하게 되는 환경 하에서 유기계방청성분 및 기존 방청제인 아질산리튬의 성능 변화에 관하여 확인하였다. 표 3.25와 같이 실험인자 및 수준을 정하였고, 그림 3.41과 같이 이산화탄소 교반기를 이용하여 수산화칼슘 수용액을 교반시켜, pH 10으로 탄산화된 콘크리트 환경을 수용액상에서 모사하여 Potentiostat을 이용한 전기화학적 부식실험을 진행하였다.

<표 3.25> 실험인자 및 수준

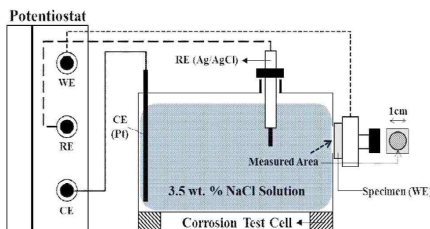
No	Content of Cl ⁻	Nitrite Corrosion Inhibitors				Organic Corrosion inhibitor [Amine]		Remarks
		LiNO2		Ca(NO2)2		(CH3)2NCH2CH2OH		
		Molar ratio	Addition	Molar ratio	Addition	Molar ratio	Addition	
		[Cl ⁻]/[NO ₂ ⁻]	kg/m ³	[Cl ⁻]/[2(NO ₂ ⁻)]	kg/m ³	[Cl ⁻]/[OH ⁻]	kg/m ³	
1	0.6kg/m ³	0	0.00	0	0.00	0	0.00	Saturation Ca(OH) ₂ Solution (0.173g/100ml)
2		0.3	1.08	0.3	2.24	0.3	0.45	
3		0.6	2.15	0.6	4.47	0.6	0.91	
4		1.2	4.30	1.2	8.94	1.2	1.81	
5	1.2kg/m ³	0	0.00	0	0.00	0	0.00	
6		0.3	2.15	0.3	4.47	0.3	0.91	
7		0.6	4.30	0.6	8.94	0.6	1.81	
8		1.2	8.60	1.2	17.89	1.2	3.62	
9	2.4kg/m ³	0	0.00	0	0.00	0	0.00	
10		0.3	4.30	0.3	8.94	0.3	1.81	
11		0.6	8.60	0.6	17.89	0.6	3.62	
12		1.2	17.21	1.2	35.77	1.2	7.24	



(a) 방청제 혼입 수산화칼슘 수용액



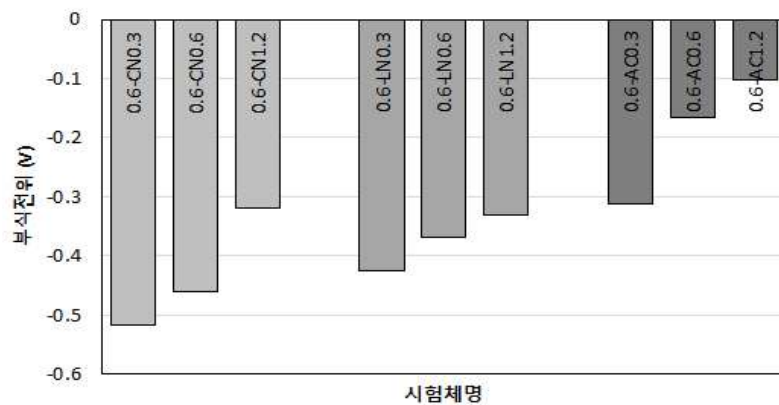
(b) 이산화탄소 교반



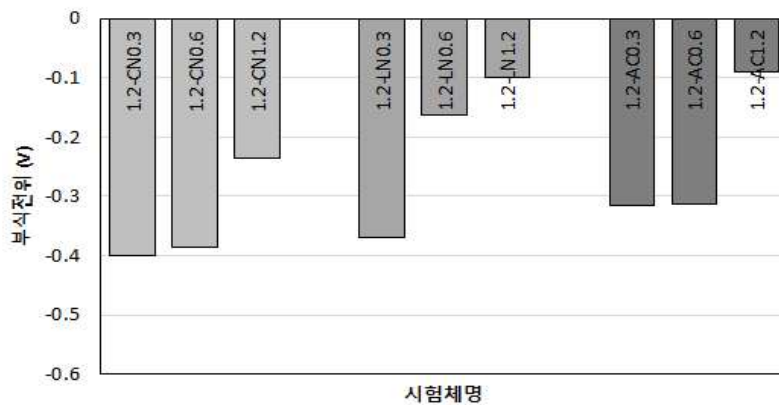
(c) Potentiostat을 이용한 전기화학 부식실험

<그림 3.41> 탄산화 환경(pH9)에서의 방청성능 실험 (수용액)

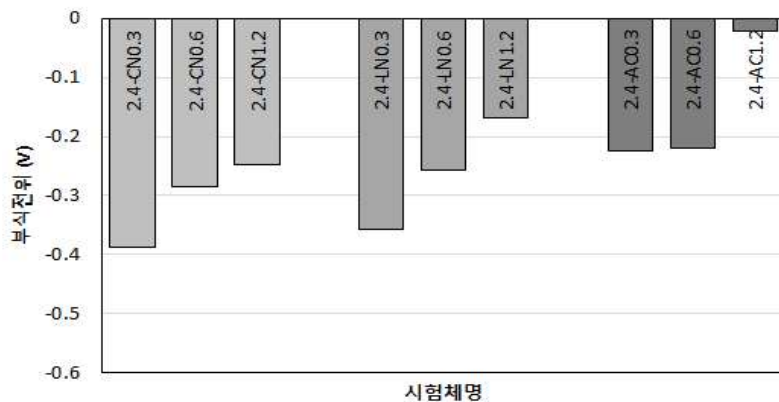
pH 10으로 탄산화된 콘크리트 환경을 수용액상에서 모사하여 Potentiostat을 이용한 전기화학적 부식실험을 진행한 결과, 부식전위를 정리하여 그림 3.42에 나타내었고, 타펠 곡선을 그림 3.43~3.45, Nyquist 곡선을 그림 3.46~3.48에 나타내었다. pH 저하에 따라 부식전위가 낮아지는 것으로 확인되었으나, 아질산칼슘, 아질산리튬, 유기계 방청제 혼입에 따라 pH가 낮은 수용액에서도 부식전위가 향상되는 것으로 확인되었다. 염소이온 농도가 0.6, 1.2, 2.4kg/m³로 증가하여도 방청물비에 따라 방청제 혼입량이 증가하기 때문에 부식전위가 향상되는 결과가 나타났으며, 특히, 본 연구의 유기계 방청제의 경우 부식전위가 최대 -0.020 V에서 최소 -0.315 V로 나타나 기존 방청제 대비 방청성능이 우수한 것으로 나타났다.



(a) 염소이온 0.6kg/m³, 방청성분 혼입

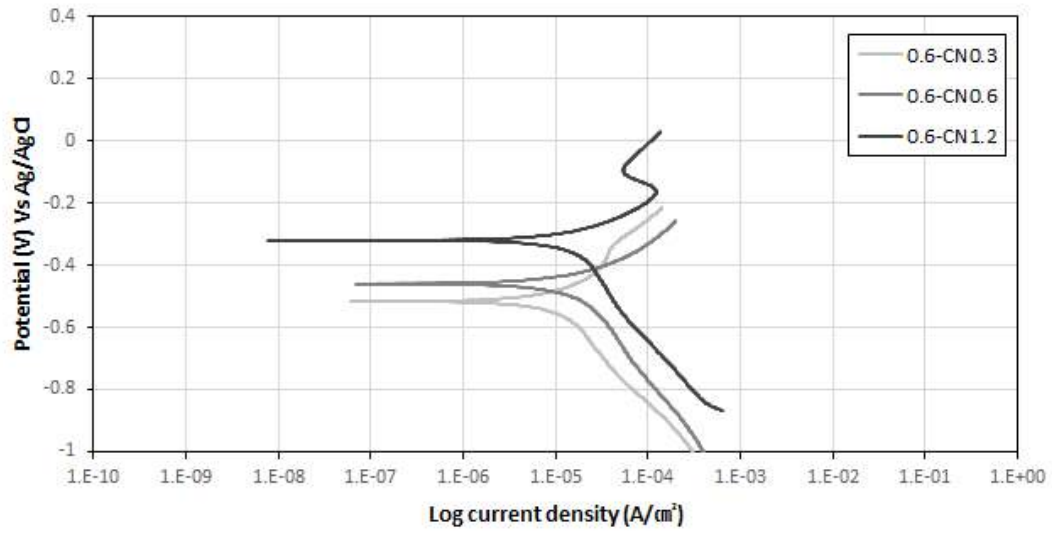


(b) 염소이온 1.2kg/m³, 방청성분 혼입

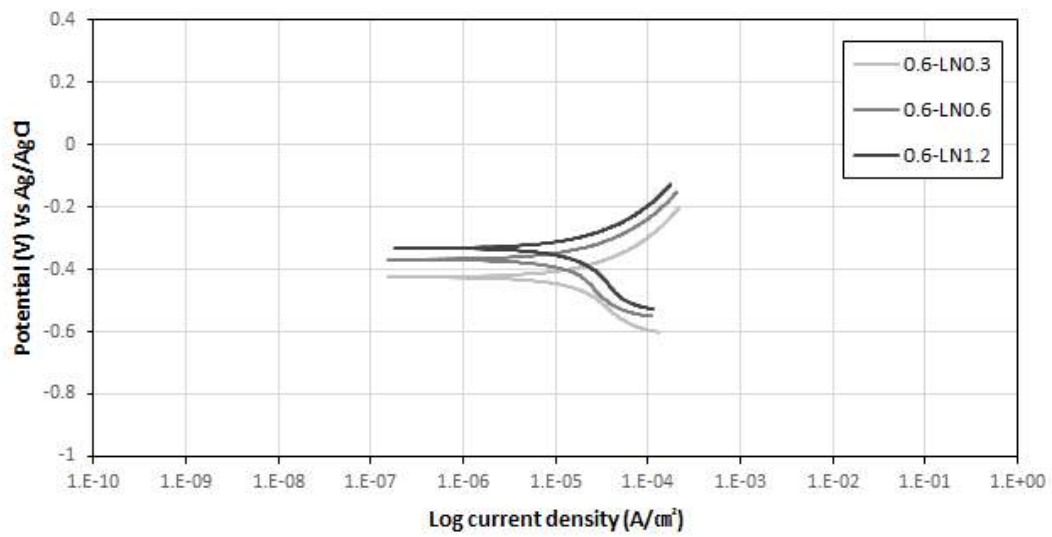


(c) 염소이온 2.4kg/m³, 방청성분 혼입

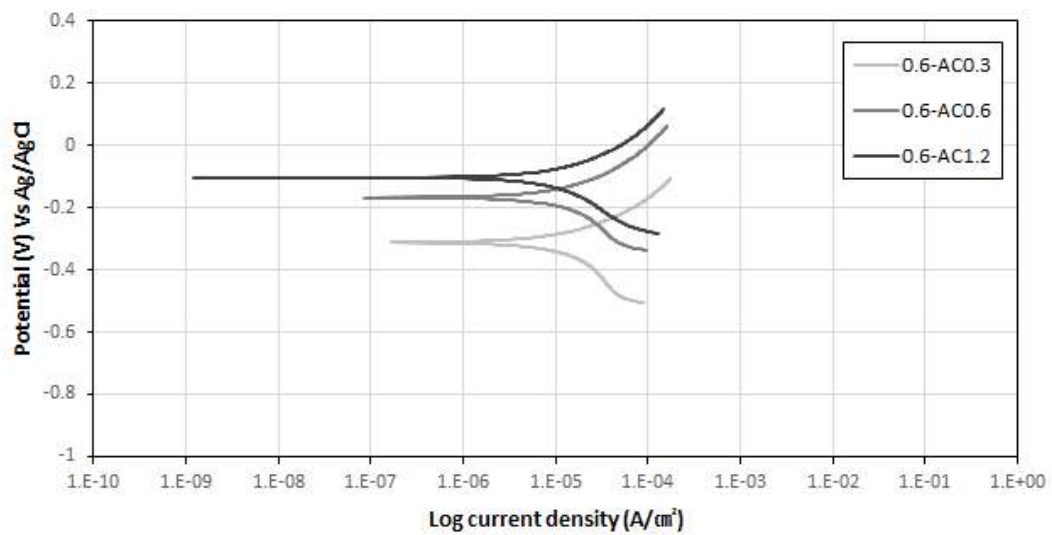
<그림 3.42> 염소이온, 방청성분 혼입 시 부식전위 결과



(a) 염소이온 0.6kg/m³, LiNO₃ 혼입

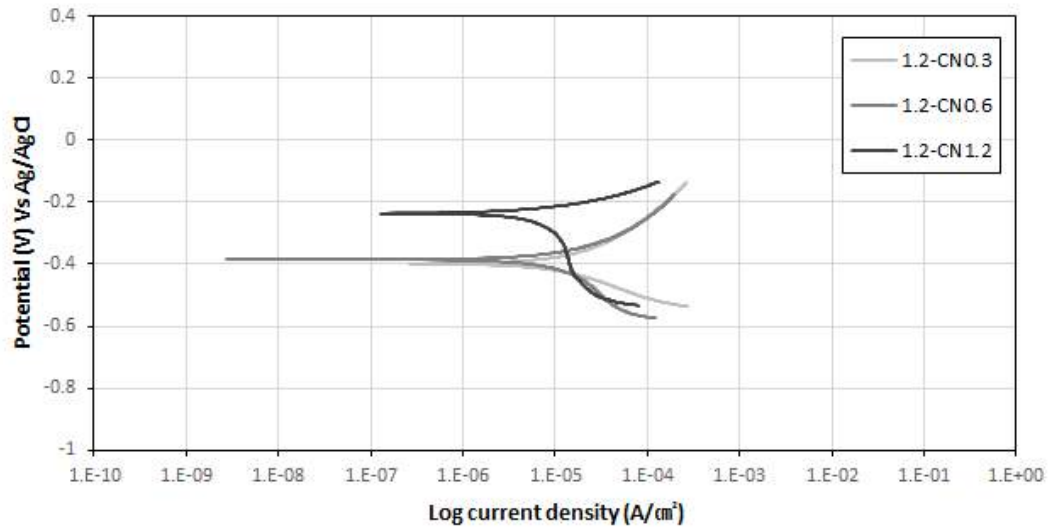


(b) 염소이온 0.6kg/m³, Ca(NO₃)₂ 혼입

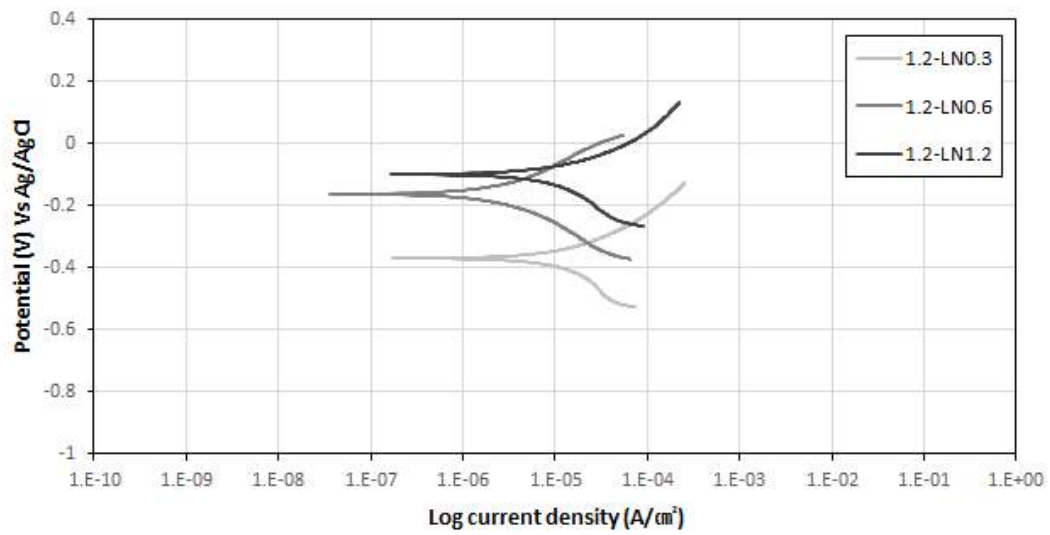


(c) 염소이온 0.6kg/m³, Amine 혼입

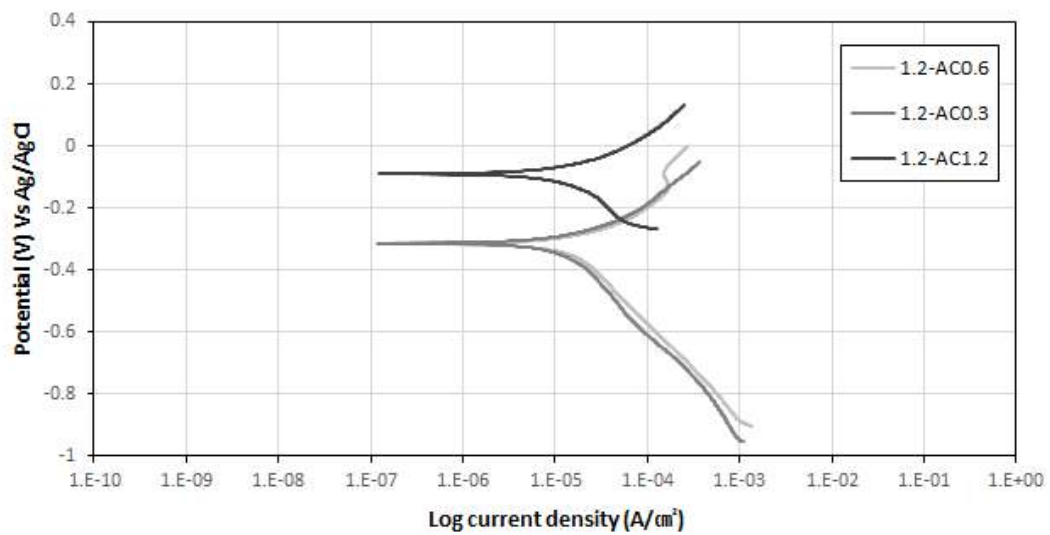
<그림 3.43> 염소이온 0.6kg/m³, 방청성분 혼입 시 타펠 곡선 결과



(a) 염소이온 1.2kg/m^3 , LiNO_3 혼입

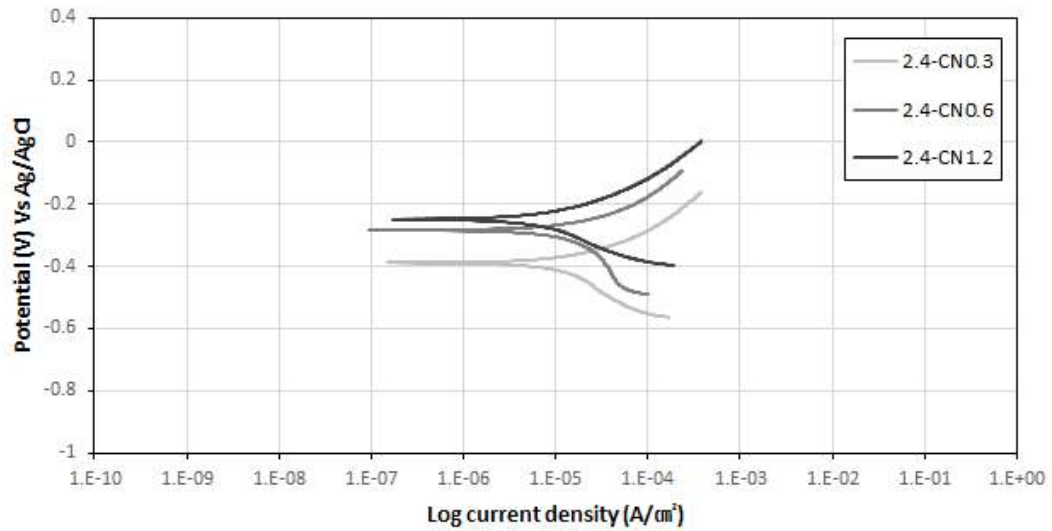


(b) 염소이온 1.2kg/m^3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 혼입

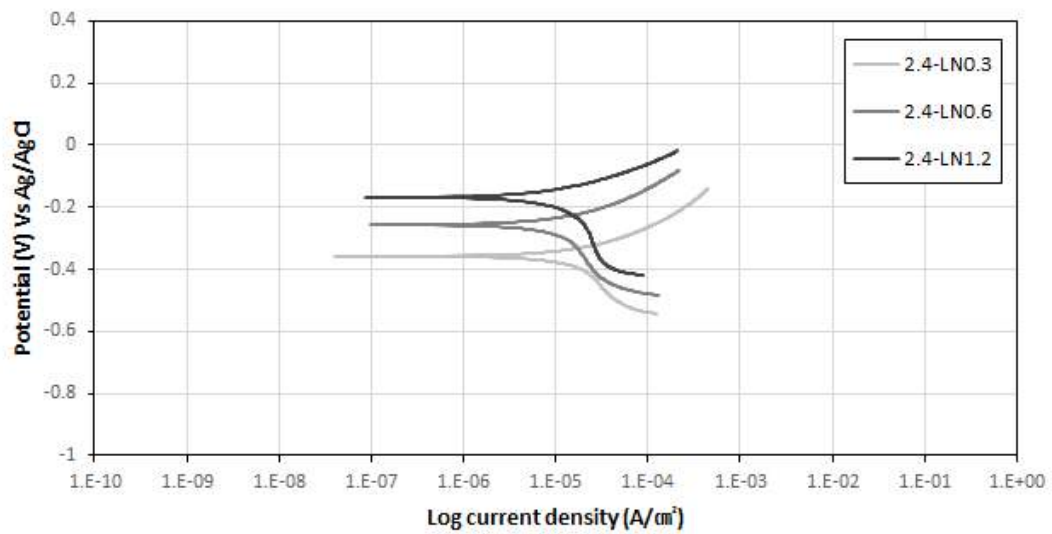


(c) 염소이온 1.2kg/m^3 , Amine 혼입

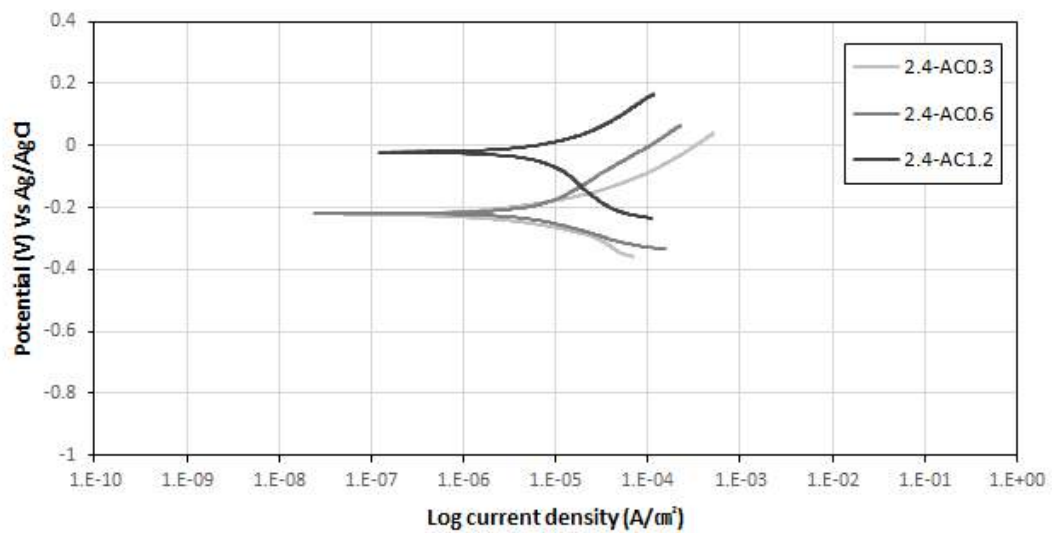
<그림 3.44> 염소이온 1.2kg/m^3 , 방청성분 혼입 시 타펠 곡선 결과



(a) 염소이온 2.4kg/m³, LiNO₂ 혼입

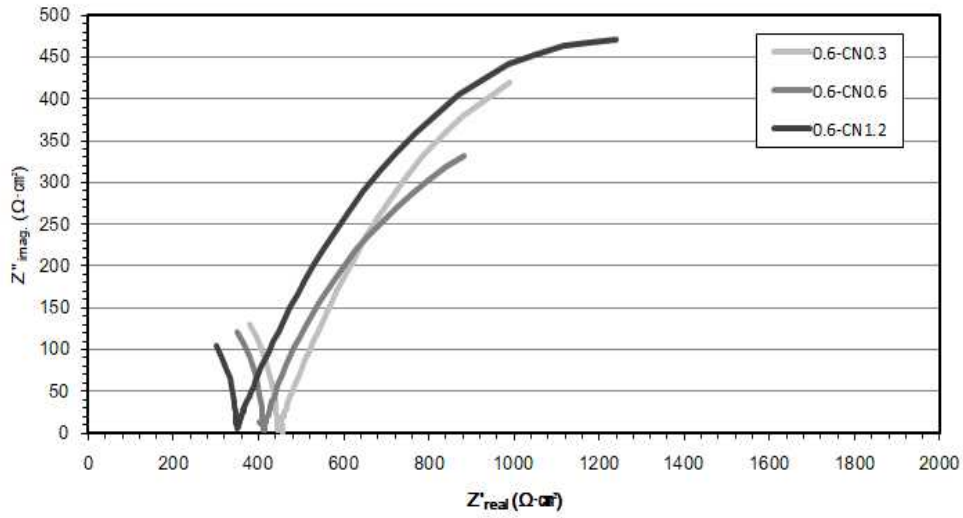


(b) 염소이온 2.4kg/m³, Ca(NO₂)₂ 혼입

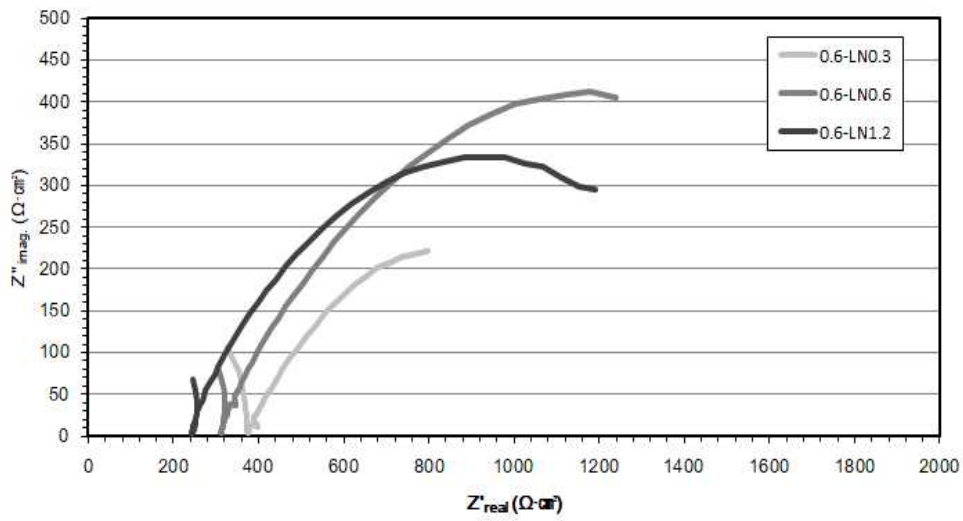


(c) 염소이온 2.4kg/m³, Amine 혼입

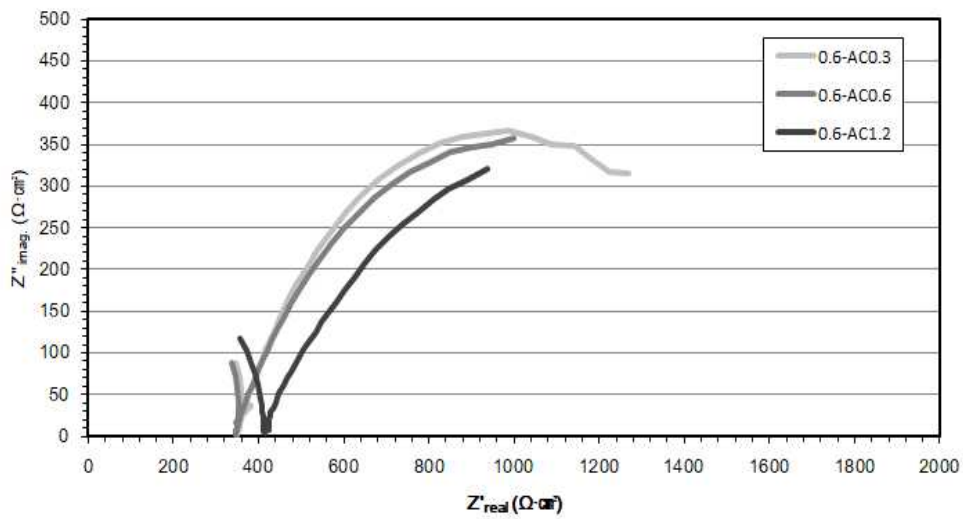
<그림 3.45> 염소이온 2.4kg/m³, 방청성분 혼입 시 타펠 곡선 결과



(a) 염소이온 0.6kg/m^3 , LiNO_2 혼입

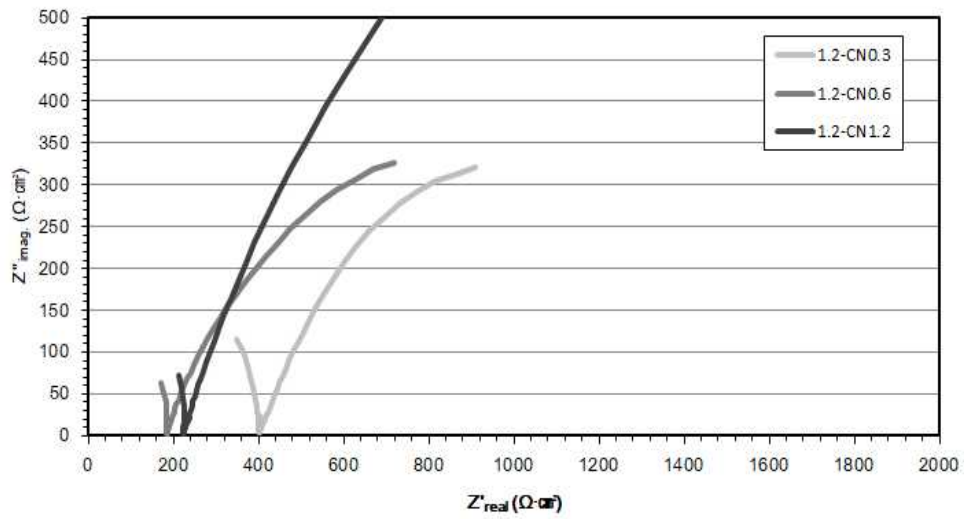


(b) 염소이온 0.6kg/m^3 , $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 혼입

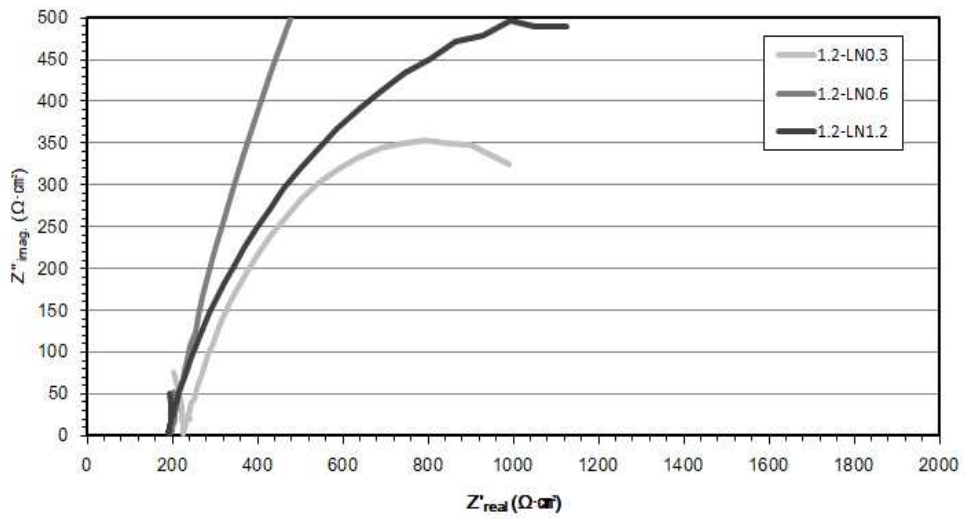


(c) 염소이온 0.6kg/m^3 , Amine 혼입

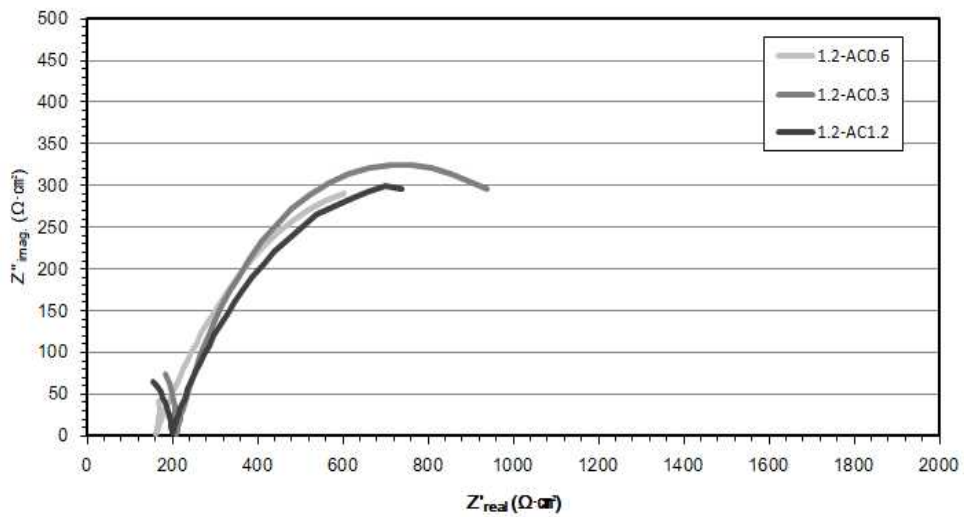
<그림 3.46> 염소이온 0.6kg/m^3 , 방청성분 혼입 시 Nyquist 곡선 결과



(a) 염소이온 1.2kg/m³, LiNO₂ 혼입

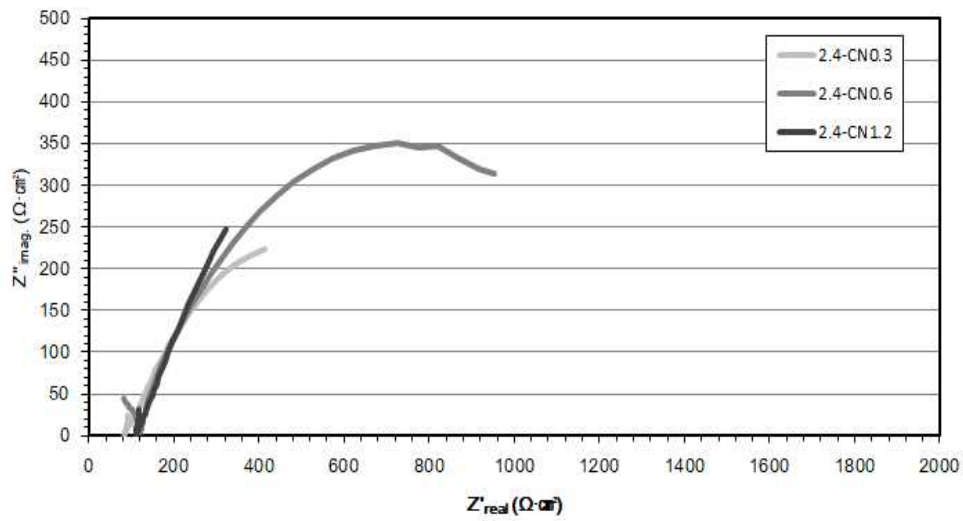


(b) 염소이온 1.2kg/m³, Ca(NO₂)₂ 혼입

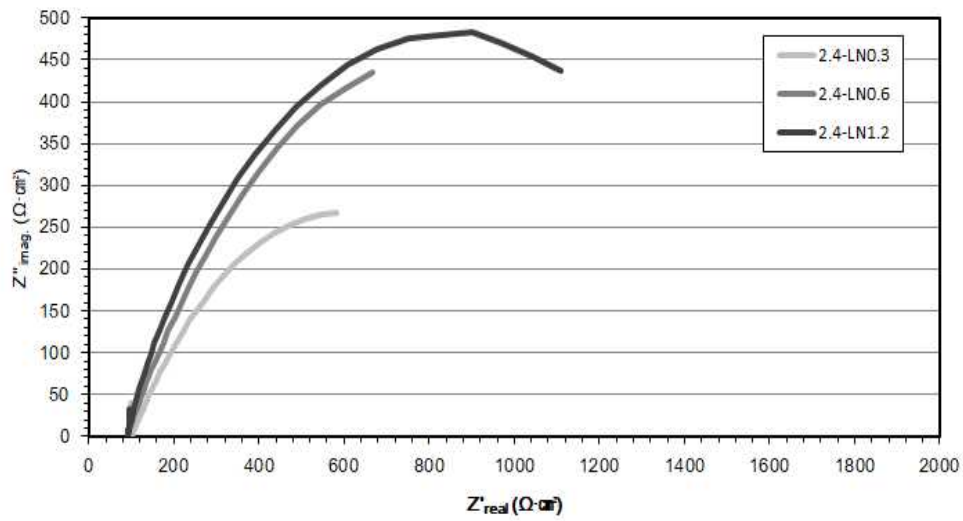


(c) 염소이온 1.2kg/m³, Amine 혼입

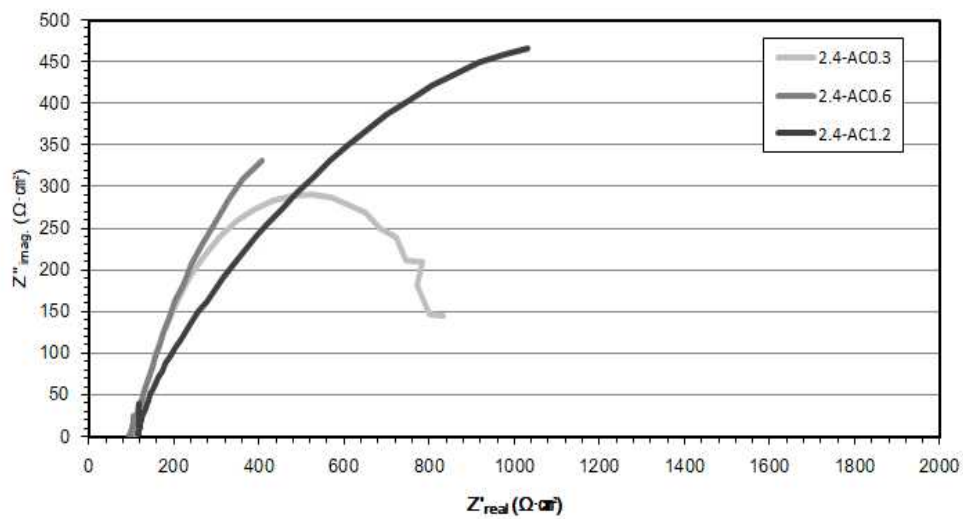
<그림 3.47> 염소이온 0.6kg/m³, 방청성분 혼입 시 Nyquist 곡선 결과



(a) 염소이온 2.4kg/m^3 , LiNO_2 혼입



(b) 염소이온 2.4kg/m^3 , $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 혼입



(c) 염소이온 2.4kg/m^3 , Amine 혼입

<그림 3.48> 염소이온 0.6kg/m^3 , 방청성분 혼입 시 Nyquist 곡선 결과

실험결과로 도출된 타펠 곡선을 확인해본 결과, 방청제 혼입량 증가에 따른 부식전위의 증가와 부식전류밀도의 감소를 확인할 수 있었으며, 특히 기존 무기계 방청제인 아질산칼슘, 아질산리튬과 비교하여 본 연구의 유기계 방청제의 부식전위와 부식전류밀도 값이 부식저항에 유리한 값을 나타낸 것을 확인할 수 있다. 또한 Nyquist 곡선을 확인해 본 결과, 철근의 부식저항성을 나타내는 Z값이 유기계 방청제의 경우 혼입농도에 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타나 저농도에서 고농도까지 방청성능을 발현하는데 우수한 것에 비해 기존 무기계 방청제의 경우 염소이온 농도 및 방청제 혼입농도에 따라 변동이 심한 것으로 나타났다. 따라서, 본 연구의 유기계 방청제의 방청성능 안정성 측면에서도 우수한 것으로 판단된다.

⑧ 탄산화(pH 저하) 환경에서의 방청성능 (모르타르)

수용액 상에서 확인된 pH 저하에 따른 유기계방청성분의 방청성능을 실제 철근이 매립된 시멘트계 재료에서 확인하기 위하여 표 3.26, 3.27과 같이 실험인자 및 수준을 정하였고, 그림 3.49와 같이 모르타르 시험체 제작, 촉진탄산화, 건습반복 부식촉진을 실시한 후 Potentiostat을 이용하여 Nyquist plot을 도출하고 분극저항을 측정하였다.

<표 3.26> 실험인자 및 수준

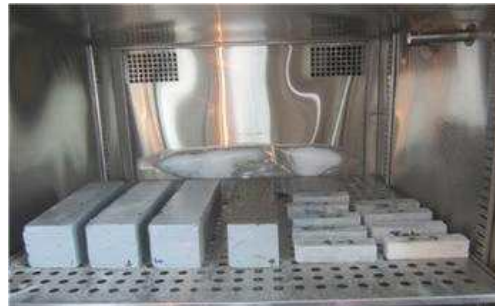
Test Factor	Levels
방청제 종류	유기계 방청제, 아질산리튬
방청제 혼입량	염소이온 농도와 방청성분의 몰비 1.2
염소이온(Cl ⁻)함유량	Cl ⁻ 0.6 kg/m ³
부식촉진방법 및 Cycle	건습반복 부식촉진-5 cycle (KS F 2599) 탄산화 촉진-전탄산화 (KS F 2584)
측정항목	Nyquist plot, 분극저항

<표 3.27> 시험체 배합표

No.	염소이온량 (kg/m ³)	촉진 탄산화	방청제 종류	방청제 혼입량 (Molar ratio)	Mixture proportions	Remark
1	0.6 kg/m ³	× (기중양생)	-	-	OPC + Water + Fine aggregate	W/C(%) = 50% 건습반복 부식촉진 5 cycle
2			아질산리튬	1.2		
3			유기계방청제	1.2		
4		○	-	-		
5			아질산리튬	1.2		
6			유기계방청제	1.2		



(a) 방청제 혼입 모르타르



(b) 탄산화 촉진



(c) 염화물 수용액 침지



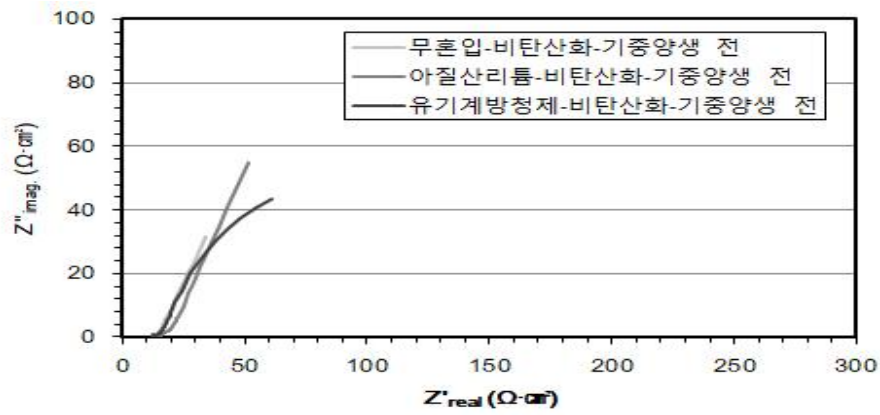
(d) 전기화학 부식실험

<그림 3.49> 탄산화 환경에서의 방청성능 실험 (모르타르)

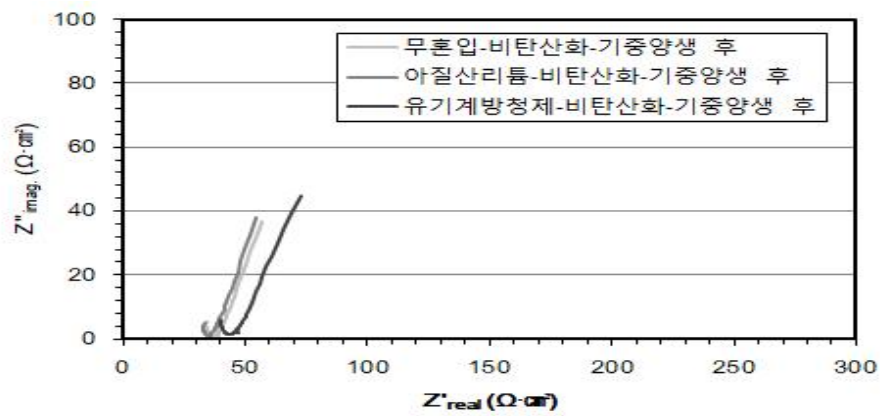
방청제가 혼입된 모르타르 시험체를 탄산화 촉진 및 건습반복 촉진 시켜, 매립된 철근의 부식경향을 확인해보기 위하여 분극저항 측정 결과를 표 3.28에 나타내었다. 시멘트계의 알칼리성으로 인하여 경화에 따른 부동태 피막 형성으로 기중양생만을 실시한 시험체는 분극저항이 증가함을 확인하였고, 촉진탄산화를 실시한 시험체는 촉진 이후 분극저항의 저감이 뚜렷하게 관찰되었다. 그러나 본 연구의 유기계방청제의 경우, 무혼입 및 기존 아질산리튬 방청제와 비교하여 촉진탄산화 전후 분극저항의 저감량이 극히 작은 것으로 나타났다. 이를 통하여 탄산화되어 부식 발생 확률이 높은 환경에서도 유기계 방청제의 성능이 유효한 것으로 판단된다. 그림 3.50은 Potentiostat을 이용하여 도출된 Nyquist plot을 나타낸 것이다. 분극저항 결과 경향과 마찬가지로 기중양생만 실시한 시험체는 전후 변화가 크게 나타나지 않았으나, 촉진탄산화를 실시한 시험체는 전후의 plot이 상이하여 부식이 발생하였음을 나타내며, 유기계 방청제의 Z_{real} 값을 확인한 결과, 무혼입 및 아질산리튬과 비교하여 부식저항성이 큰 것으로 나타났다.

<표 3.28> 분극저항 측정결과

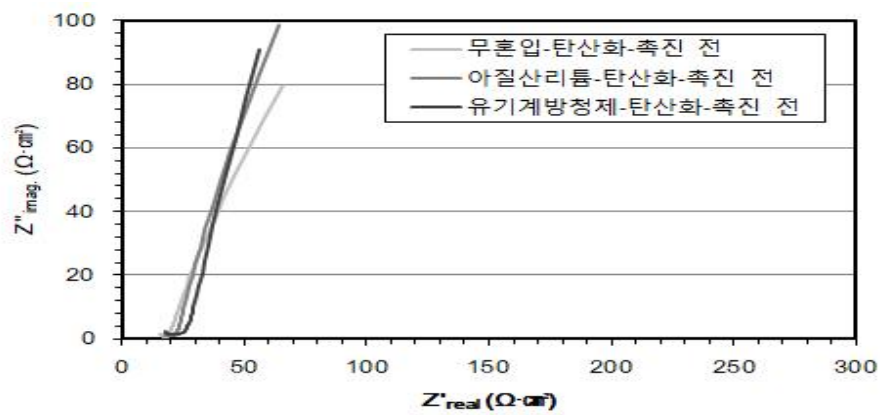
No.	염소이온량 (kg/m ³)	촉진탄산화	방청제종류	분극저항(Ωcm^2) -촉진 이전	분극저항(Ωcm^2) -촉진 이후	Remark
1	0.6 kg/m ³	×	-	33.71	139.45	W/C(%) = 50%
2			아질산리튬	60.66	146.91	
3			유기계방청제	62.60	158.22	
4		○	-	87.22	57.37	건습반복 부식촉진 5 cycle
5			아질산리튬	100.07	61.87	
6			유기계방청제	89.38	86.05	



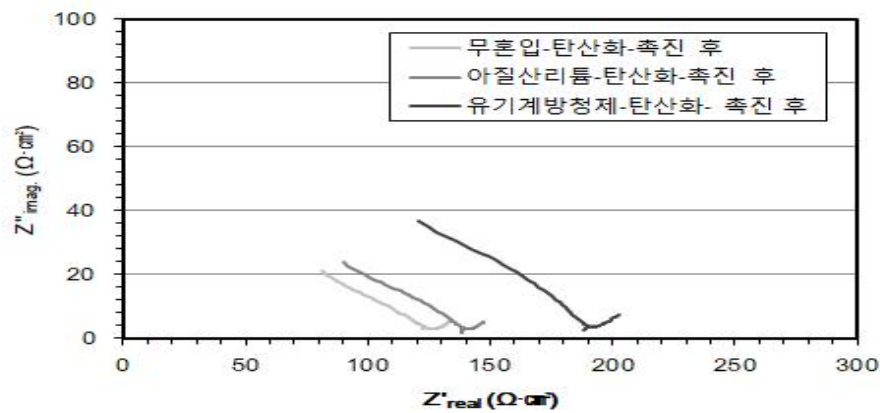
(a) 기중양생 전 Nyquist plot



(b) 기중양생 후 Nyquist plot



(c) 탄산화촉진 전 Nyquist plot



(d) 탄산화촉진 후 Nyquist plot

<그림 3.50> 촉진탄산화 Nyquist 곡선 결과

4. 아민카르복실 방청제 시제품 및 공정 개발

① 방청제 시제품

본 연구개발을 통하여 유기계 방청성분이 혼입된 방청제를 개발하였으며, 그림 3.00과 같이 시제품을 제작하였고, 그림 3.00과 같이 시제품에 관한 제품설명서를 제작하였다.



<그림 3.00> 친환경 유기계 방청제 시제품

친환경 유기계방청제[EC-1000]



1. 개요

본 방청제는 철근 부식 억제 시스템 공법 및 철근 부식 보수 시스템 공법에 적용하는 것으로 염해, 중성화 또는 염해 및 중성화 복합현상에 의하여 철근이 부식하거나 부식될 우려가 있는 철근 콘크리트 구조물의 보수 시스템 공법에 사용하는 방청성이 있는 철근 콘크리트 구조물의 알칼리 회복제입니다. 본 제품은 CO₂와 Cl⁻ 이온을 고정하는 특성을 갖는 아민유도체를 주성분으로 하는 친환경 유기계방청제이며, 유기계 방청제에 고알칼리 성분과 함께 분산제, 흡착방청성분 등을 혼입하여 pH 12.0 이상을 가지고 있습니다.

포장단위 : 20 kg/pail

주 성 분	외 관	점 도	비 중	pH	화재, 폭발성	유 해 성
고알칼리 수용액 +유기계 아민유도체 용액	연갈색 투명 용액	10 CPS (KS M 3825)	1.05 (KS A 0601)	12.7 (KS M 0100)	불연성 물질	독극물에 해당 없음

※ 한국콘크리트시험원, 공인시험기관

2. 사용방법

- 1) 건조된 콘크리트 소요 표면에 붓 또는 로라로 도포하여 함침 시킵니다.
- 2) 도포량은 1회에 400g/m²를 표준으로 합니다.
- 3) 도포 후 용액의 건조방지 및 내부 침투성을 높이기 위하여 도포면을 비닐로 밀봉합니다.
- 4) 1회 도포.함침이 곤란한 경우 15분 내외로 표면이 건조된 상태에서 2회째 도포하며, 도포횟수는 시방서에 따릅니다.

3. 효 과

- 1) 친환경성 : 친환경 유기계 방청제로써 인체 독성이 없고, 유해 금속이 없습니다.
- 2) CO₂ 및 Cl⁻ 이온 고정 : 침투 CO₂ 및 Cl⁻이온이 방청성분에 의하여 고정됩니다.
- 3) 방청성 향상 : 철근주위를 고알칼리로 회복시켜 부식전위와 임계염소이온량을 향상시켜 방청성을 확보합니다.
- 4) 침투성 향상 : 물과 비슷한 비중 및 점도를 가지고 있으며, 기화성 실란 첨가로 콘크리트 내 침투성이 높습니다.

4. 특 징

- 1) 고알칼리 유기계 방청제를 사용하여 방청 성능이 향상되었으며, 환경 및 인체에 무해합니다.
- 2) 신규 개발 제품 : 고 알칼리성과 고농도 방청성분을 동시에 갖는 수용액으로 다른 재료와 비교하여 성능은 우수하며 가격이 저렴합니다.
- 3) 우수한 시공성 제품 : 물과 같은 물리적 성질을 가지고 있어 분무 또는 롤러에 의하여 넓은 면적에 단시간 도포가 가능합니다.

5. 주의사항

- 1) 고알칼리성 수용액이므로 보호안경.고무장갑을 착용하십시오. 만일, 피부에 접촉될 경우는 흐르는 물로 세척해야 하며, 이를 방지하면 피부 거칠어짐이 발생할 우려가 있습니다.
- 2) 눈에 들어갈 경우 즉시 정정수로 15분 이상 세척한 후 의사의 치료를 받아야 합니다.
- 3) 보관은 직사광선을 피하여 5~30°C에서 보관합니다.
- 4) 다른 물질과 혼합해서는 안되며 특히 산성 물질과는 절대로 혼합해서는 안됩니다.
- 5) 소량 폐기 시 100배 이상의 물로 희석하여 산성 물질과 접촉하지 않는 곳에 폐기해야 합니다.
- 6) 상세한 주의사항은 상품라벨에 표시되어 있습니다.

② 공정메뉴얼 및 유지관리 지침

본 연구개발을 통하여 개발된 유기계 방청성분이 혼입된 친환경 유기계 방청제를 활용한 보수공법을 위하여 시공 시 참고할 수 있는 표 3.29와 같은 공정메뉴얼(시방서), 시공 후 유지관리에 필요한 표 3.30과 같은 유지관리 지침을 작성하였다.

표 3.29 친환경 유기계 방청제의 공정메뉴얼(시방서)

일반사항
1) 적용범위 (가) 본 시방은 콘크리트 구조물을 보호하고 노후화된 구조물에 알칼리성을 부여하여 표면을 정상적으로 수복하여 쥘과 동시에 물리적 특성과 내염해성 또는 내 동해 방지성 등 기타 보수재료를 사용하여 콘크리트 구조물의 보호·보수 공사에 적용한다. (다) 본 시방에 의한 공사는 1.(일반사항), 2.(자재), 3.(시공)의 각 항에 따라 실시한다. 2) 법령 및 규칙의 준수 (가) 본 시방서의 내용이 관련법규의 규정과 상호모순 될 경우 법규 우선 준수를 원칙으로 한다. (나) 시공자는 본 시방서에 “00은 관련법규(조례를 포함한다. 이하 본 시방서에서 같다)의 규정에도 불구하고 이 절에서 정하는 바에 따른다.” 라고 별도로 명시되어 있지 않는 한, 본 시방서를 포함한 설계도서의 내용이 대한민국 관련법규의 규정과 상호 모순될 경우(건설공사 중에 관련 법규가 변경되고 규정에 따라야 할 경우를 포함한다)는 대한민국 관련 법규의 규정을 우선하여 준수하여야 하며, 법령 및 규칙 중 중요한 사항은 아래와 같다. ① 건설기술관리법 제 27조, 제 28조, 제 35조 ② 건설기술관리법 시행규칙 제 14조의 2 제 2항 제 3항 3) 시공관리 (가) 시공일반 시공은 설계도서, 그리고 발주자 대리인의 승인을 받은 공정표·시공계획서·원칙도·시공도 등에 따라 시행하고, 별도의 체크리스트와 제품 안전데이터 시트(M.S.D.S)를 가지고 시공 관리한다. (나) 공사기간 ① 시공자는 따로 정한 경우를 제외하고, 계약서상에 명기된 기간 내에 공사를 착공하여 지체 없이 계획대로 공사를 추진하여 계약 공기 내에 완료하여야 한다. ② 선행공정 완료 직후, 즉시 후속공정에 착수하면 품질에 나쁜 영향을 줄 수 있는 공정 에 대하여는 충분한 공사기간을 고려하여야 한다. ③ 전체공사의 완료 전에 특정부분에 대한 공사의 완료 또는 시공순서 변경에 대하여 발주자 대리인의 요구가 있을 때에는 시공자는 품질에 나쁜 영향이 없는 한, 이를 반영하여야 한다. (다) 작업시간의 조정 ① 공사시행의 편의상 작업시간을 연장 또는 단축하거나, 야간 또는 휴일에 작업을 할 때에는 미리 발주자 대리인의 승인을 받아야 한다. ② 공정계획상 작업시간의 연장 또는 단축, 야간 또는 휴일작업의 필요가 있다고 발주자 대리인이 인정할 때에는 품질확보에 지장이 없는 한, 시공자는 이를 반영하여야 한다. (라) 수량의 단위 및 계산 공사수량의 단위 및 계산은 원칙적으로 정부시설공사 표준품셈의 수량계산 규정에 따른다. 4) 공정표와 그 관리 (가) 시공자는 설계도서에 따라서 공사전반에 대한 상세한 계획을 세우고 소정양식의 공정표를 제출하여야 한다. (나) 공정표에 변경이 생긴 경우에는, 변경공정표를 지체없이 작성하고 발주자 대리인의 승인을 받는다. (다) 계약 이외의 공사와의 관련사항이 있는 경우에는 발주자 대리인의 지시를 받아 조정한다.

표 3.29 친환경 유기계 방청제의 공정메뉴얼(시방서)

일반사항

5) 시공계획서

시공자는 공사실시에 앞서 발주자 대리인의 요구에 따라 공정계획, 현장인력 관리계획, 시공장비계획, 자재반입계획, 품질관리계획, 안전관리계획, 환경대책 등에 대하여 상세한 실시계획을 작성한 시공계획서를 발주자 대리인에게 제출하여 그 승인을 받아야 한다.

6) 제출물 및 품질관리·안전관리

(가) 시공자는 본 공사의 계획에 맞추어 시험성적서 등 발주자 대리인이 요구하는 제출물을 작성하여 제출하여야 한다.

(나) 품질관리는 건교부와 관련단체 제정 표준시방서 및 공사시방서에 준하여 작성하고 관리한다.

(다) 안전관리는 산업안전보건법 제1장(총칙), 제5조(사업자의 의무), 제 6조(근로자의 의무), 동 제 4장(유해, 위험예방조치)의 제23조(안전상의 조치), 제 24조(보건상의 조치), 동 제 5장(근로자의 보건관리) 및 산업안전기준 규칙 제 2편(작업장 등의 안전기준), 제 3편(기계, 기구, 기타 설비에 의한 위험예방), 제 4편(폭발, 화재 및 위험물 누출에 의한 위험방지), 제 6편(건설작업에 의한 위험예방)에서 각각 정하고 있는 내용을 준수하여 상시 안전을 확보하여야 한다.

(라) 사용재료는 제품 안전데이터시트(M.S.D.S)를 확인하여, 기재된 내용과 같이 관리·사용하고, 기구의 보관 및 취급은 소방법 제3장(위험물의 저장 및 취급), 산업안전보건법 제 4편(폭발, 화재 및 위험물 누출에 의한 위험방지) 등 관계법규의 적용을 받는 재료의 유무를 확인하고 그 규제에 따르며, 기타의 경우에는 다음과 같이 보관 및 취급한다.

- ① 성형된 재료 등은 빗물, 이슬이나 직사광선이 닿지 않는 장소에서 습기의 영향을 받지 않는 상태로 보관하고, 운반 시에는 손상을 주지 않도록 취급한다.
- ② 액상의 재료는 빗물, 이슬이나 직사광선이 닿지 않는 장소에서 밀봉된 상태로 보관하고, 본 공사에 적용하는 고알칼리 유기계방청제는 수용성이므로 동절기에는 5℃ 이상, 여름철에는 냉암소(30℃ 이하)에서 보관한다.
- ③ 시공용 기계기구 및 공구는 사용이 용이하도록 항상 정비해 두고 사용한다.

(마) 작업환경은 다음의 사항을 준수한다.

- ① 강우·강설시 혹은 강우·강설이 예상될 경우, 또는 강우·강설 후 바탕이 젖어 있을 때에는 시공해서는 안 된다.
- ② 기온이 5℃미만으로 현저하게 낮고, 바탕이 동결되어 있어 시공에 지장이 있다고 예상되는 경우에는 시공해서는 안된다. 다만 적절한 보온조치를 취할 경우에는 주의하여 시공한다.
- ③ 바탕의 표면온도가 30℃이상으로 현저히 높을 때에는 본 공사에 적용하는 고알칼리 유기계방청제, 방청 단면복구재, 방청 표면피복재, 철근 방청페이스트 등의 표면결정의 원인이 될 수 있으므로 물을 뿌려 표면온도를 내려준다.
- ④ 강풍 및 고온, 고습일 때는 시공에 주의한다.
- ⑤ 환기, 채광이 부족하지 않도록 충분한 환기, 조명설비를 갖춘다.
- ⑥ 벽면시공의 경우에는 적절한 발판을 설치한다. 가설재 철거 시에는 이미 시공한 표면층을 손상시키지 않도록 주의한다.
- ⑦ 시공 장소 인근으로의 날림, 오염을 방지하기 위해서 필요한 보호조치를 한다. 날림에 의해 인근 차량이나 창에 부착하였을 경우에는 강력한 힘으로 부착하므로 가능한 한 빨리 물로 씻어 제거하여야 한다.
- ⑧ 시공자는 인화성 액체, 인화성 가스 등을 수시로 취급하는 장소에서는 환기가 충분하지 않은 상태에서 전기기계 및 기구를 작동시켜서는 안되며, 증기, 가스 또는 분진에 의한 폭발 또는 화재를 예방하기 위하여 통풍, 환기 및 분진 제거 등의 조치를 하여야 한다.
- ⑨ 밀폐된 공간에서 작업시 충분한 환기와 통풍을 지속적으로 실시하여야 하며 시공자는 근로자가 밀폐 공간에 입장할 때와 퇴장시 마다 인원을 점검하여야 한다.

표 3.29 친환경 유기계 방청제의 공정메뉴얼(시방서)

일반사항

7) 응급조치

- (가) 시공자는 시공기간 중 재해방지를 위하여 응급조치를 취하여야 한다.
- (나) 본 신기술에서 사용하는 각 구성 재료는 알칼리성을 띄므로 각 재료를 사용할 때에는 눈에 들어가지 않도록 보호구를 착용하고, 잘못하여 눈에 들어갔을 경우에는 다량의 물로 세정하고, 즉시 의사의 처방을 받아야 한다. 또한, 마셨을 경우에도 마찬가지로 의사의 처방을 받아야 한다.
- (다) 부주의로 다량 흘렸을 때에는 다량의 물로 희석하거나, 흙으로 덮어 제거하여야 한다.
- (라) 본 신청 신기술의 각 구성 재료는 소정의 용도 외에는 사용하지 않아야 한다.

나. 자 재

1) 일반사항

본 시방서는 콘크리트 구조물을 보호하고 노후화 된 구조물 등의 알칼리 회복 표면보수 공사 및 내구성 향상공사에 사용하는 자재에 적용하며, 시공자는 본 공사의 계획에 맞추어 시험성적서 등 발주자 대리인이 요구하는 제출물을 작성하여 제출하여야 한다.

2) 저 장

재료는 방습구조로 된 창고에 품종별로 구분하여 저장하되 5℃ 이상, 30℃ 이하의 온도에서 보관하여 동파나 과열에 따른 품질변화를 방지하여야 한다.

- (가) 모든 적용 대상 자재는 검사나 반출이 편리하도록 배치하여 저장하여야 하며, 3단 이상 쌓아 올려서는 안된다. 3단이상 적재 시에는 베니어 합판 등으로 무게를 분산시킨 후 적재하여야 한다(분말상인 제품은 제외).
- (나) 풍화된 자재를 사용해서는 안되며 제조일로부터 1년 이상 저장된 자재에 대해서는 사용하기 전에 시험을 실시하여 그 품질을 확인하여야 한다.
- (다) 재료의 저장은 직사광선을 피하고 보관상태, 제조일자 등을 확인하여 선입선출이 되도록 하여야 한다. 자재를 일시적으로 야적하고자 할 때에는 발주자 대리인의 승인을 얻어야 한다.
- (라) 친환경 유기계방청제 관련 제품의 경우, 통기가 잘 되고, 열상, 또는 동파의 문제가 발생되지 않는 영상의 적정 기온(5℃ ~ 30℃)하에서 보관하여야 한다.

3) 검사

모든 재료는 발주자의 검사를 받은 후 사용하여야 한다.

- (가) 시공자와 재료공급자는 시험성적서 등 검사에 필요한 서류를 제공하여야 한다.
- (나) 최초 검사에 합격한 재료일지라도 품질의 변동이 예상되어 재시험을 한 결과, 품질기준에 맞지 않을 경우에는 새로운 재료로 대체하여야 한다.

4) 재료의 종류 및 특성

- (가) 친환경 유기계방청제

노후화로 인하여 노출부식 된 철근과 주변부 콘크리트의 알칼리 회복 및 표면층의 응집력을 강화시켜 철근 콘크리트 구조물의 내구수명을 연장시켜 주며, 발청철근 표면에서 기화성의 방청피막을 형성하는 제품으로, CO_2 와 Cl^- 이온을 고정하는 특성을 갖는 아민 유도체를 주성분으로 하는 유기계 방청제.

① 포장단위 및 혼합비

제품명	포장단위	혼합비(무게)	사용량(m^2)	비 고
친환경 유기계방청제	18L	1액형	0.8Kg	투명액상

② 품질기준

철근콘크리트 내부 철근 방청처리제의 품질은 다음의 품질 이상의 것으로 한다.

시험항목	품질기준	시험방법
염화물량	0.1% 이하	KS F 2713
방청성 시험	방청율 70% 이상	KS F 2561
PH값	12 이상	KS M 0011

표 3.29 친환경 유기계 방청제의 공정메뉴얼(시방서)

일반사항

다. 시공공정 메뉴얼

1) 시공 일반

(가) 공법의 적용

- ① 구조물의 열화상태 또는 손상부위를 확인하여 보수 범위 등을 파악한 후 적합한 공법을 적용한다.
- ② 시공에 앞서 구조물의 조사, 적용범위의 설정, 자재 및 공구의 준비, 콘크리트 표면의 처리, 친환경 유기계 방청제 도포, 표면피복재 시공, 단면복구재 시공, 철근 방청페이스트 도포, 마감재 코팅 등 각각의 작업조건을 충분히 검토하여 시공 및 공정계획을 수립한다.

(나) 현장 작업 조건

- ① 작업 기상 조건 : 대기온도 5 ~ 35℃, 상대습도 85% 이하
- ② 기후 : 강우, 강설이 예상되어 시공이 어려울 경우 감독관과 상의 후 적절한 차단 막 및 보호막 등의 양생 방법을 강구한 후 시공한다.

(다) 표면처리

콘크리트 구조체에 본 신기술을 적용하기 직전의 콘크리트 바탕 전반의 상태는 아래의 항목을 표준으로 한다.

㉓ 표면 하지 처리

- ① 콘크리트면의 거푸집 이음부 등 요철부위를 전동공구, 기타공구를 이용하여 평활하게 면을 정리한다.
- ② 콘크리트면의 레이턴스, 변형, 박리, 풍화부분을 제거한 후 고압수 세척 또는 콤프레셔 고압공기청소 (Air blowing)를 실시한다.
- ③ 콘크리트면의 곰보 등 부위에 대하여는 치핑(chipping) 처리를 한다.
- ④ 콘크리트면의 돌출부나 단자(턱)부분에 대하여는 샌딩 또는 단면복구재 등으로 평활하게 하여야 한다.
- ⑤ 콘크리트면의 시멘트가 빈 배합으로 되어 있거나, 골재가 분리되어 공극이 존재하는 부분, 콘크리트 타설 불량 등 취약부에 대하여는 단면복구재 등을 사용하여 적절한 두께로 쇠퇴손으로 표면을 평활하게 마감한다.
- ⑥ 구조물(수조)내의 바닥은 필요시 물흐름 구배(1/100 ~ 1/50)를 두어 배수시 물빠짐이 원활하여야 한다.
- ⑦ 보수시 구도막은 완전 제거한 후 본 신기술을 적용하여야 한다.

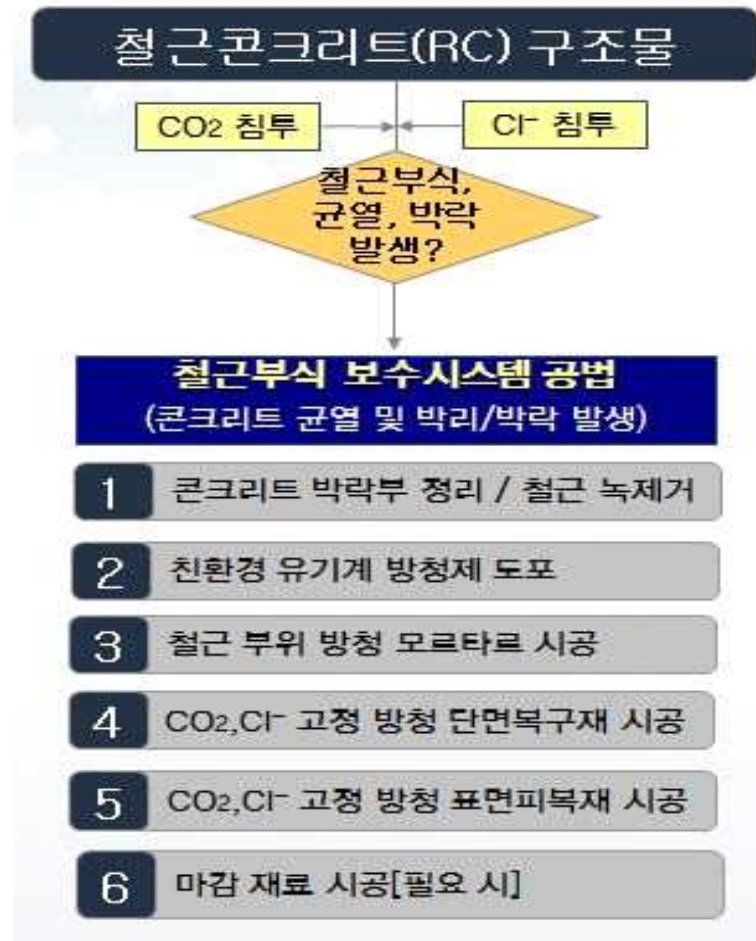
㉔ 균열 및 단면복구 부위

- ① 균열부위는 그라인더 또는 기타 공구를 사용하여 균열부위를 중심으로 하여 45° 각도로 양쪽을 V자형으로 커팅을 실시한다.
- ② 콘크리트 치핑기 또는 기타 공구를 사용하여 콘크리트 열화깊이에 따라 일정하게 치핑 작업(열화부위 제거 작업)을 실시한다.
- ③ 콘크리트면의 레이턴스, 변형, 박리, 풍화부분을 제거한 후 고압수 세척 또는 콤프레셔 고압공기청소 (Air blowing)를 실시한다.

표 3.29 친환경 유기계 방청제의 공정메뉴얼(시방서)

일반사항

2) 공정순서



<공법별 시공순서도>

(가) 철근 부식 보수 공법의 시공순서 (철근 비노출)

- ① 콘크리트의 열화 부분을 현장 여건을 검토하여 치핑, 샌드블라스터, 고압수 표면처리 기, 착암기 등을 사용하여 표면처리를 실시한다.
- ② 면처리한 콘크리트 표면에 친환경 유기계 방청제를 2회 반복 도포하여 친환경 유기계 방청제가 콘크리트내의 철근위치까지 깊숙이 침투되도록 한다.
- ③ 상기 ②의 공정 후에 열화 제거부의 깊이에 따라 방청 단면복구재를 액상부 : 분말부 = 4.5 : 25(무게비)로 혼합하여 적용한다.
- ④ 상기 ③의 공정 후 특수 무기질 시멘트 파우더, 친환경 유기계 방청제가 함유된 SBR라텍스 용액이 혼합된 방청 표면피복재(액상부 : 분말부 = 7 : 20(무게비))를 1~2mm 시공하여 산소, 수분 및 염소 등의 침투를 억제한다.
- ⑤ 표면피복재가 도포된 상기 ④의 표면에 마감재를 코팅하여 탄산화의 원인인 이산화탄소, 염소 등의 침입을 억제한다.

표 3.29 친환경 유기계 방청제의 공정메뉴얼(시방서)

일반사항

(나) 철근 부식 보수 공법의 시공순서 (철근 노출 시)

- ① 콘크리트의 열화 부분을 현장 여건을 검토하여 치핑, 샌드브라스터, 고압수 표면처리 기, 착암기 등을 사용하여 표면처리를 실시한다.
- ② 노출된 철근의 부식 방지 처리는 부식된 철근 주변의 콘크리트를 적절한 공법을 적용하여 제거하되 기존 구조물의 진동 및 손상을 초래하는 일이 없도록 하여 녹을 브러쉬, 샌드 블라스트 등으로 깨끗이 제거한 뒤 철근 방청페이스트(액상부 : 분말부 = 7 : 20(무게비))를 충분히 도포한다.
- ③ ②항의 방법으로 부식된 철근을 보수한 후 콘크리트 표면에 친환경 유기계 방청제를 2회 반복 도포하여 친환경 유기계 방청제가 콘크리트 내부로 깊숙이 침투되도록 도포한다.
- ④ 상기 ③의 공정 후에 열화 제거부의 깊이에 따라 방청 단면복구재를 액상부 : 분말부 = 4.5 : 25(무게비)로 혼합하여 적용한다.
- ⑤ 상기 ④의 공정 후 특수 무기질 시멘트 파우더, 친환경 유기계 방청제가 함유된 SBR라텍스 용액이 혼합된 방청 표면피복재(액상부 : 분말부 = 7 : 20(무게비))를 1~2mm 시공하여 산소, 수분 및 염소 등의 침투를 억제한다.
- ⑥ 표면피복재가 도포된 상기 ⑤의 표면에 마감재를 코팅하여 탄산화의 원인인 이산화탄소, 염소 등의 침입을 억제한다.

3) 입회 및 자료제출

수중, 지하 또는 건조물 내부에 매몰되는 부분 및 재료의 배합, 강도, 기타 시공 후의 검사가 곤란한 시공부분에 대하여는 발주자 대리인의 입회하에 모양·치수·강도·품질 등을 확인하고 그 기록, 기타 필요한 자료(검사보고서, 기록사진, 품질시험 성적표 등)를 제출하여야 한다.

4) 기계기구

중요한 기계기구는 당해 공사에 상응한 성능 및 규격 등의 것으로 하되, 사용하기 전에 발주자 대리인의 승인을 받는다.

5) 폭발물 등의 취급

폭발물 기타 위험물의 운반, 보관 및 사용 등의 취급은 관계법규에 따라 확실하고 안전하게 하여야 한다.

6) 공사보고

공사의 진척, 작업원의 취업, 재료의 반입, 기후 등 발주자 대리인이 필요하다고 인정하여 지시한 사항에 대하여는 그의 상황·결과를 나타낸 보고서를 발주자 대리인에게 제출한다. 공사보고의 서식, 제출방법, 시기 등에 대하여는 발주자 대리인의 지시에 따른다.

유지관리 지침**라. 유지관리지침서**

- 1) 본 지침은 신축 RC구조물과 탄산화 및 염해에 의하여 피복콘크리트가 손상되었거나 철근이 부식하여 콘크리트가 박리·박락한 RC조 구조물의 내구성을 향상시키기 위하여 CO₂ 와 Cl⁻ 이온을 화학적으로 고정하는 메커니즘을 갖는 친환경 유기계 방청제와 분체를 주원료로 하여 제조된 친환경 유기계 방청제, 방청 표면피복재, 방청 단면수복재 및 마감재를 병용 사용하여 철근부식을 억제하거나 철근 부식부위를 보호·보수하기 위해 적용한다.
- 2) 본 지침서에 명시되지 않은 부분은 시설물의 안전 점검 및 정밀안전진단과 관련된 지침을 적용하고 그 이외의 사항에 대해서는 구조물의 관리주체에 의한다.
- 3) 본 공법에 의해 준공된 후에도 시공자는 품질의 사후 관리를 위해 면밀한 작업계획을 수립하고 이에 따라 점검을 수행하여야 한다.

마. 유지관리의 절차 및 점검계획**1) 점검 절차**

- ① 시설물별 적절한 유지관리 계획을 작성한다.
- ② 유지관리 계획에 따라 시설물의 점검을 실시하며 점검은 체크리스트에 따라 실시한다.
- ③ 점검결과에 따라 발견된 결함의 진행성 여부, 발생시기, 결함의 형태나 발생 위치와 그 원인 등을 정확히 파악한다.
- ④ 점검 결과에 의한 평가 판정 후적절한 대책을 수립하여 시행한다.

2) 점검 계획**(가) 일반사항**

- ① 점검대상 시설물의 종류, 범위, 점검 항목 및 점검 방법과 점검시에 사용 장비 및 점검에 필요한 가설물에 대한 사전 검토가 요구된다.
- ② 점검대상 시설물에 대한 적절한 점검을 위해서는 대상 시설물의 설계자료와 과거의 열화상태 보수 및 보강 실태 등을 충분히 파악할 필요가 있다.
- ③ 점검 계획은 시설물이나 부재의 중요도 등 시설물이 갖는 구조적 특성을 미리 파악하여 점검계획을 세울 경우 이를 고려할 필요가 있다.
- ④ 시설물의 종류에 따라 점검이 곤란한 경우가 많기 때문에 점검자는 유지관리 난이도를 고려하여 점검계획을 수립한다.
- ⑤ 점검자는 시설물의 점검시에 시설물의 변형 및 결함을 미리 예측하고, 점검시에 구체적인 점검방법과 빈도를 결정하고, 점검시의 주변 환경 등을 고려하여야 한다.

(나) 점검시 필요 자료

- ① 주변지역의 현황도 및 관계서류
- ② 설계도, 구조계산서, 설계도면, 표준시방서, 특별시방서 및 견적서
- ③ 보수, 개수시의 상기 설계도서류 및 작업기록서
- ④ 공사계약서, 시공도, 사용재료의 업체명 및 품명
- ⑤ 공정사진, 준공사진

유지관리 지침**바. 유지관리 점검 방법 및 결과 기록**

1) 점검사항

(가) 점검사항

① 육안조사

- 보수면에 균열이 발생되었는지 여부를 점검한다.
- 보수면의 변색 및 누수 흔적, 녹물 흔적 여부를 점검한다.
- 보수면의 박리, 박락 및 철근 노출 여부를 점검한다.

② 정밀점검

㉠ 정밀점검은 육안조사를 통해 얻은 결과를 통해 성능저하가 현저할 경우 성능저하 원인을 추정하거나 보수 부위의 재보수 여부 판정이 필요할 경우 실시한다.

㉡ 육안조사 결과 다음과 같이 점검사항이 현저한 경우 정밀점검을 실시한다.

- 육안검사 결과 균열의 폭이 큰 경우
- 보수부위에 박리, 박락 및 누수가 발생한 경우

㉢ 정밀점검시의 주요 검사 항목

- 탄산화 깊이
- 박리, 박락 및 들뜸
- 이상변위 발생여부

(나) 결과 기록

- ① 점검 결과의 기록은 조사대상 구조물의 제원, 점검의 내용 및 결과, 점검결과의 평가, 대책 실시 내용 등 구조물의 유지관리에 필요한 내용을 확인 후 유지관리 자료로 활용하기 위하여 참조하기 쉬운 형태로 보조하여야 한다.
- ② 기록방법은 유지관리 담당자가 바뀌어도 기록의 확인만으로도 구조물의 이력을 이해할 수 있어야 한다.
- ③ 유지관리 기록은 유지관리의 구분, 종류, 내용 및 대상 구조물의 종류에 따라 알기 쉬운 테이블시트를 이용하여 기록한다

사. 유지관리시 유의사항

1) 점검사항

노후와 등으로 인해 보수·보강 조치가 필요한 구조물에 대해서는 구조물에 대한 영향성, 구조물의 중요성, 사용 환경조건, 유지관리의 난이도 등을 고려한다. 보수 조치시에는 발생한 손상의 허용 정도를 판단하여야 한다.

- ① 발생한 손상이 시설물의 안전에 영향을 미치는 손상, 안전에 중대한 손상의 경우 전문가의 자문을 실시한다.
- ② 적절한 보강 조치 수주를 결정하기 위해 간단한 시험을 실시한다.
- ③ 반드시 보강계획 및 설계를 실시하고 보강 후 보강효과를 확인한다.
- ④ 보강 조치된 시설물은 특별점검으로 관리한다.

표 3.30 친환경 유기계 방청제의 유지관리 지침

유지관리 지침				
2) 보수공사 체크리스트				
구 분	점 검 사 항	판 정		비고
		적합	부적합	
작업준비	1.작업 전 예비회의 2.재료의 보관상태 및 재료의 사용기간 확인 3.작업기기의 정비 및 청결 상태 4.작업장의 환기상태 확인 5.작업자의 기능 및 건강상태 확인 6.작업자에 대한 사전 안전교육 7.본 공법에 대한 시공방법 및 주의사항 등 작업자 사전교육 8.구도막 제거 및 먼처리 공정시 먼지 및 가스 발생 등의 작업여건 확인			
보수작업	1.주변 보양상태 확인 2.표면처리에 대한 검토 확인 3.먼지, 유분 및 노후된 피막제거 상태확인 4.작업 중 표시를 하여 피막 훼손 방지 강구 5.작업방법의 준수여부 확인 6.작업장의 온도 및 습도 확인 (온도 5~35℃, 상대습도 85% 이하) 7.건조시간 확인 8.재료 배합 확인 및 충분한 교반확인 9.흐름 현상 및 외관성 문제가 없는지 확인 10. 작업자는 유기 용제 관리 수칙을 따른다 11.환경대책 및 개니 안전보호 장구 확인			
보양	1.작업완료 후 경고 표시를 하여 적용 부위가 손상되지 않도록 사전조치 여부 2.작업완료에 대한 검수			
검사	1.검사 장비의 현장비치 여부 확인 2.검사자의 장비 사용능력 확인 3.검사장비 활용방안 및 검사 시점 확인			
기타	1.작업 지시 등에 대한 조치여부 2.작업도구 정리 정돈			

5. 연구내용 수행 및 성과 결과

(1) 철근콘크리트 구조물의 열화

철근콘크리트 구조물의 열화원인으로는 탄산화, 염해, 동해, 알칼리골재반응, 황산염 침식 등이 있으며, 이러한 열화원인에 의하여 종국적으로는 철근의 부식이 발생하여 열화정도에 따라서는 구조내력이 부족하여 안전성을 상실하게 되는 경우가 발생하게 된다. 따라서, 열화 원인을 근본적으로 제거하는 시스템적인 공법 개발이 매우 중요하며, 국내외적으로 다양한 공법이 적용되고 있다. 그러나, 국내외에서 개발되어 적용되고 있는 보수시스템 공법은 단순히 열화원인을 차단하는 공법으로, 본 연구에서는 유기계 아민 유도체를 소재로 활용하여 부식을 효과적으로 억제하는 보수시스템 공법을 개발하고자 한다.

(2) CO₂와 Cl⁻ 이온을 고정하는 부식제어 메커니즘

유기계 방청제의 고정 반응은 CO₂가 아민유도체가 빠르게 직접적으로 반응하여 염기와 산성의 특징을 동시에 갖는 쌍극성 이온을 생성하는 반응으로 나타난다. 본 연구의 아민유도체가 반응하여 CO₂를 고정화하는 성능을 촉진탄산화 시험, 시차열 중량분석 시험, 주사전자현미경 분석, 공극률 분석으로 평가하였다.

촉진탄산화 실험결과, 유기계 방청성분 혼입에 따라 탄산화 침투깊이가 낮게 나타났으며, 이는 시차열 중량분석 시험, 주사전자현미경 분석, 공극률 분석을 통하여 확인한 결과, 방청성분의 CO₂ 고정화 성능으로 인하여 탄산칼슘의 생성 증가가 실험체 외곽부의 시멘트 매트릭스 내의 공극을 충전하여 내부로의 이산화탄소의 침투를 억제하는 것으로 판단된다.

유기계 방청성분인 아민유도체에 의한 Cl⁻의 고정 메커니즘은 한 개의 아민과 또 다른 한 개의 Cl⁻이 만나 말단의 알콜기인 OH와 만나 RNHCl⁻을 형성하게 되고 외부로 OH⁻이온을 방출하는 특성을 나타내어 부식부의 장벽 역할을 하여 부동태피막을 유지한다. 본 연구의 아민유도체가 반응하여 Cl⁻를 고정화하는 성능을 부식촉진을 통한 염화물량 측정을 통하여 평가하였다.

실험결과, 각 부식촉진 조건의 염소이온 함유량에서도 유기계 방청성분의 혼입량이 증가할수록 시멘트 페이스트 내부에 존재하는 자유 염화물은 크게 감소하였으며 유기계 방청성분이 염소이온과 반응하여 염화물이 고정화되었기 때문으로 판단된다.

(3) Solution level에서의 전기화학적 방식특성 평가

본 연구의 개발 소재인 유기계 방청성분 소재의 방청제, 방청혼화제로서의 성능을 방청성분 첨가량에 따른 수용액내에서 전기화학 실험을 통하여 확인하였다. 실험결과, 아질산 방청성분의 경우 몰비 0.6에서 방청성능을 확보한 반면, 유기계 방청성분의 경우에는 몰비 0.3에서도 방청성능을 확보한 것으로 평가되었다. 이러한 결과로 동일 몰비에서 아질산 방청성분보다 유기계 방청성분의 방식성능이 우수한 것으로 판단된다.

또한, pH10으로 탄산화된 콘크리트 환경을 수용액상에서 모사하여 전기화학적 부식실험을 진행한 결과, pH 저하에 따라 부식전위가 낮아지는 것으로 확인되었으나, 아질산칼슘, 아질산리튬, 유기계 방청제 혼입에 따라 pH가 낮은 수용액에서도 부식전위가 향상되는 것으로 확인되었다. 염소이온 농도가 0.6, 1.2, 2.4kg/m³로 증가하여도 방청몰비에 따라 방청제 혼입량이 증가하기 때문에 부식전위가 향상되는 결과가 나타났으며, 특히, 본 연구의 유기계 방청제의 경우 부식전위가 최대 -0.020 V에서 최소 -0.315 V로 나타나 기존 방청제 대비 방청성능이 우수한 것으로 나타났다.

보수모르타르의 방청 혼화제로서 성능을 확인한 결과, 촉진탄산화를 실시한 시험체는 촉진 이후 전체적으로 분극저항의 저감이 뚜렷하게 관찰되었다. 유기계방청성분이 혼입된 경우, 무혼입 및 기존 아질산리튬 방청제와 비교하여 촉진탄산화 전후 분극저항의 저감량이 극히 작은 것으로 나타났다. 이를 통하여 탄산화되어 부식 발생 확률이 높은 환경에서도 유기계 방청성분의 성능이 유효한 것으로 판단된다.

(4) 아민카르복실 방청제 시제품 및 공정 개발

본 연구개발을 통하여 유기계 방청성분이 혼입된 방청제를 개발하였으며, 공인시험기관에 성능 시험을 의뢰하여 공인시험성적서를 발급받은 시제품을 제작하였다.

또한, 본 연구개발을 통하여 개발된 유기계 방청성분이 혼입된 친환경 유기계 방청제를 활용한 보수공법을 위하여 시공 시 참고할 수 있는 공정매뉴얼(시방서), 시공 후 유지관리에 유지관리 지침을 작성하였다.

제4장. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도

1. 목표 달성도

가. 연구개발성과 및 평가 방법

- 철근 콘크리트구조물 열화 메커니즘 규명 및 열화억제 기술 정립 통하여 확인하였고, CO₂와 Cl⁻ 이온 고정화 부식제어 메커니즘을 규명하고, 잔존 CO₂와 Cl⁻ 이온의 정량 분석을 실시하여 능동적 보수기술을 개발 진행함.
- 최종 연구 성과목표를 달성하기 위하여 성실히 연구를 수행하였으며, 총 연구성과로 특허출원 3건, 한국연구재단 등재지 논문게재 1건, 국외학술지 IF 0.50이상 SCIE급 2건, 시제품 1건, 공정메뉴얼 1건의 성과를 달성하였달성하였으며, 국내학술발표논문 1건을 추가 달성하였음. 출원한 특허의 심사 일정으로 인하여 특허등록 1건의 성과를 미달성하였음.
- 최종 성과점검기준표

핵심성과 (CTE)		단위성과		성과점검기준						양적 성과 건수
				질적 성과지표		목표치	달성치	측정 방법	검증방법	목표치 (달성치)
1	철근 콘크리트 구조물 열화 메커니즘 규명 및 열화억제 기술 정립	1-1	특허출원	①	특허출원 1건	출원 1건	출원 1건	특허정보 검색서비스	특허출원	특허출원:1(1)
				②	특허등록 1건	등록 1건	-	특허정보 검색서비스	특허등록	특허등록:1(0)
	1-2	국내저널논문	①	한국연구재 단 등재지	논문게재 1건	논문게재 1건	한국연구 재단 등재지	논문게재	국내논문: 1(1)	
2	CO ₂ 와 Cl ⁻ 이온 고정화 부식제어 메커니즘 규명	2-1	방청제시제품	①	조성물 배합비	제품 1건	제품 1건	시제품 건수	실험 data	시제품: 1(1)
		2-2	특허출원	①	특허출원	출원 1건	출원 1건	특허정보 검색서비스	특허출원	특허출원:1(1)
		2-3	SCI(E)급 학술논문	①	Impact Factor	I.F 0.50이상	1.372	Scopus	논문	국외논문: 1(1)
3	아민카르복 실의 Solution level 실험	3-1	공정매뉴얼	①	실용화 기반매뉴얼	1건	1건	보고서	보고서	공정매뉴얼:1(1)
		3-2	특허출원	①	특허출원	출원 1건	출원 1건	특허정보 검색서비스	특허출원	특허출원:1(1)
		3-3	SCI(E)급 학술논문	①	Impact Factor	I.F 0.50이상	2.360	Scopus	논문	국외논문: 1(1)
계										특허출원:3(3) 특허등록:1(0) 국내논문: 1(1) 국외논문: 2(2) 시제품: 1(1) 공정매뉴얼:1(1) 학술발표:0(1)

나. 해당 연도 정량적 연구성과 목표 및 달성도

구분		목표	달성도(%)	비고
국외 논문 게재	SCI	2건	100	
	비SCI			
	계			
국내 논문 게재	SCI			
	비SCI	1건	100	
	계			
특허 출원	국내	3건	100	
	국외			
	계			
특허 등록	국내	1건	0	심사중
	국외			
	계			
등록·기탁 대상 성과물	보고서 원문			
	연구시설·장비			
	기술요약정보			
	생명자원	생명정보		
		생물자원		
		신품종		
	소프트웨어			
기타	화학물			
	시제품	1건	100	
	국내학술발표논문			1건
	공정메뉴얼	1건	100	
	성과 홍보 일자리 창출			

다. 성과 목표에 대한 자체 평가

성과 목표	자체 평가
특허출원 (3건)	- 개발기술에 대한 특허 출원 3건을 완료하여 연구성과 목표를 달성하였음.
특허등록 (1건)	- 출원한 특허에 관한 심사 지연으로 인하여 연구성과 목표를 미달성하였음.
국내학술지 게재논문 (1편)	- 한국연구재단 등재지에 국내논문 1건을 게재하여 연구성과 목표를 달성하였음.
국외전문학술지(SCIE) 게재논문 (2편)	- IF 0.5이상의 국외 SCIE급 학술지에 논문 2건을 게재하여 연구성과 목표를 달성하였음.
시제품 (1건)	- 개발기술에 대한 시제품 1건을 완료하여 연구성과 목표를 달성하였음.
공정메뉴얼 (1건)	- 개발기술의 공정메뉴얼 및 유지관리 지침 1건을 작성하여 연구성과 목표를 달성하였음.
기타	- 학술발표 논문 1편을 한국콘크리트학회 학술대회에서 발표하여, 최종 연구성과 목표 외에 달성하였음.

라. 연구개발성과

(1) 국내외 논문 게재

번호	논문명	학술지명	주저자명	호	국명	발행기관	SCI 여부 (SCI/비SCI)	게재일	등록 번호
1	유기계방청제를 혼입한 표면피복재의 유해이온침투저항에 관한연구	한국건축시공학회	류화성	Vol. 17 No. 2	대한민국	한국건축시공학회	비SCI	2017. 04	pISSN 1598-2033
2	An Electrochemical Study to Evaluate the Effect of Calcium Nitrite Inhibitor to Mitigate the Corrosion of Reinforcement in Sodium Chloride Contaminated Ca(OH) ₂ Solution	Advances in Materials Science and Engineering	Hwa-Sung Ryu	Volume 2017, Article ID 6265184	Egypt	Hindawi Publishing Corporation	SCI(E)	2017.02	Article ID 6265184, https://doi.org/10.1155/2017/6265184
3	Steel-Corrosion Characteristics of an Environmental Inhibitor using Limestone Sludge and Acetic Acid	International Journal of Concrete Structures and Materials	Hwa-Sung Ryu	Volume 2018	Republic of Korea	Korea Concrete Institute	SCI(E)	2018.02	https://doi.org/10.1186/s40069-018-0243-x

(2) 국내 및 국제학술회의 발표

번호	회의 명칭	발표자	발표 일시	장소	국명
1	한국콘크리트 2017년 봄 학술대회	류화성	2017.05.11	제주 휘닉스아일랜드	대한민국

(3) 지식재산권(특허, 실용신안, 의장, 디자인, 상표, 규격, 신제품, 프로그램)

번호	지식재산권 등 명칭 (건별 각각 기재)	국명	출원				등록				기여율
			출원인	출원일	출원번호	등록번호*	등록인	등록일	등록번호	등록번호*	
1	철근콘크리트구조물의 방청성과 염화물이온 고정화를 구비한 방청표면피복재	대한민국	(주)한양이엔씨	2017. 03.13	10-2017-0031011						100
2	철근콘크리트구조물의 방청성과 염화물이온 고정화하여 부식을 억제하는 부식억제제	대한민국	(주)한양이엔씨	2017. 03.13	10-2017-0031012						100
2	방청성과 염화이온 고정이 있는 방청 표면피복재 및 유기계 부식억제제를 사용한 철근부식보수방법	대한민국	(주)한양이엔씨	2017. 11.07	10-2017-0147308						100

(4) 기타

번호	명칭	내용
1	시제품	친환경 유기계방청제 시제품
2	공정메뉴얼	CO ₂ 및 Cl ⁻ 이온 고정 유기계 아민카르복실을 사용한 철근콘크리트구조물의 부식제어 보수기술에 관한 공정메뉴얼 및 유지관리 지침

2. 관련 분야 기여도

가. 기술적 측면

- 건설분야 유용 보수기술 수준의 향상
 - CO₂ 및 Cl⁻ 이온 고정특성을 갖는 방청제 사용으로 부식제어 및 보수기술 향상
 - 친환경 첨단 건설재료의 원천기술 확보
- 사회 기반시설 (댐, 교량, 건축물, 수처리 시설물 등) 확대적용으로 유지보수 기술경쟁력 강화
 - 국내 열화인자별 능동적 보수의 원천기술 개발
 - 제안: 유지관리보수에서 발생하는 내구성 저하를 근본적으로 해결하는 기술력 확보 및 환경영향 저감, 성능향상, 재료설계기술을 모두 제공
- 기술개발을 통하여 지적재산권 획득가능
 - 친환경 방청제를 사용한 능동적 보수기술은 현재 활발히 개발 중
 - CO₂ 및 Cl⁻ 이온 고정특성을 갖는 친환경 고알칼리 유기계 아민카르복실 유도체의 사용으로 재료 성능 향상, 보수재료 및 보수기술시스템은 부재한 상태이며 기존의 연구 및 기술과 차별화된 방법으로 지재권 획득가능성이 상당히 높음
- 특허 및 신기술 개발을 통한 시장에서의 적극반영 및 활용이 가능함
 - 세계적인 수준의 열화인자 제어 원천기술 확보 및 건설시장에 기술전파를 도모
 - 유지 보수가 필요한 사회기반 시설 등에 개발기술의 현장적용성 증대
 - 정립된 기술의 즉각적인 시장에서의 활용성이 매우 큼.
- 현장 적용레벨의 신뢰성 검증이 가능(국내시설물유지관리업체 2013년, 약 4669개)
 - 수요자 중심(기술수요처)의 검증을 통하여 실용화 방안 검증도 병행 가능

나. 경제적 · 산업적 측면

- 고효율의 철근콘크리트 구조물의 능동적 보수기술 솔루션 제공
- 친환경 건설재료에 대응한 유기계방청제의 적극적 활용기대
 - 품질의 불확실성 해소, 성능개선을 통한 부식억제 재료로서의 적극활용을 통하여 경제적인 비용 절감으로 확대
- 국내기업의 참여기회 증대 및 시장 선점효과
 - 국내 유지보수 관련기업의 해외 진출시 효율적인 공사 진행 및 예산절감 기대
 - 열화인자 제어기술을 이용한 사회기반시설물의 내구성 증대로 유지비용 대폭절감

- 능동적 보수기술 개발을 통한 외국기업과의 경쟁력 강화 (미래지향적)
 - 사용재료의 최적화 기술 확보를 통한 해외 선진기술보다 우수한 경제성 확보
- 성능기반설계 기술을 보급하여 직접적인 경제효과 창출

다. 사회적 측면

- 시설물 보수·보강 분야에서 융합기술 및 첨단기술의 도입을 통한 선진적 유지관리기술개발에 대한 사회적 요구에 부합
 - 시설물 유지관리 3차 기본 계획에 부합하는 저비용 고효율 유지보수 기술 제공
- 무기계방청제의 문제(품질, 방식특성, 환경오염)에 적극 대응
- 환경영향평가를 제공하여 건축재료에 친환경성을 제공
- 국가정책/제도에 부합하는 건설재료 최적자원순환 솔루션 제공
 - 기술개발을 통한 CO2 저감 정부시책에 대응하여 녹색건설 관련 발전에 기여
- 친환경 보수재료 수요의 증가와 해외 선진기술과 동등 이상의 기술력 확보를 통한 해외 진출 강화 및 신성장 건설산업 일자리 창출 기대

제5장. 연구개발성과의 활용계획

1. 연구개발성과의 활용방안

○ 최종성과물의 활용방안

구 분	활용 방안
기술수요처	▪ 능동적 보수기술 (시설물 유지관리 시장, 시설물유지관리업체) - CO₂ 및 Cl⁻ 이온 고정특성을 갖는 고알칼리 유기계방청제의 사용을 통한 친환경 구조물의 보수기술 ▪ 친환경 첨단 건설재료의 생산 ▪ 사회기반 시설(댐, 고량, 건축물, 수처리 시설물)에 적용 ▪ 친환경영향 및 보수시스템 (레미콘사, 2차제품 생산업, 건설사) -시멘트, 모르타르를 이용한 보수재료 생산업체
원천기술 확보	▪ 특허출원, 매커니즘 규명 - CO₂ 및 Cl⁻ 이온 고정 특성을 갖는 능동적 보수기술, - 유해이온 기술 아이디어의 접목: 혼화제 및 혼화제 제조 기술
실용화	▪ 원천기술의 실용화를 위한 기반 마련 - 고알칼리성 유기계아민카르복실의 방식특성 / 부식억제/ 친환경 - CO₂ 및 Cl⁻ 이온 고정 특성을 갖는 방청제 생산 - 확대적용: 개발된 기술의 철근콘크리트 보수기술 적용 - 기타: 철근콘크리트 구조물의 능동적 보수시스템공법 기술
기술전파	▪ 원천기술-실용화 방안(공정/장치) 마련을 통한 수요처에 기술전파 - 기술전파를 통한 사회 및 경제적 파급효과 - 경제성 및 환경성에 초점을 맞춘 기술로서 사회환경적 파급효과 - 콘크리트계 사회기반 SOC 구조물에 확대적용

2. 사업화 모형 수립

가. 사업화 모형 수립(BM) 배경

- (주)한양이엔씨는 CO₂ 및 Cl⁻ 이온 고정특성을 갖는 고알칼리 유기계방청제의 사용을 통한 친환경 구조물의 보수기술을 개발하여 장기간 내구성 유지가 가능한 Pre-mix type의 업계 최초의 보수·보강재 제조를 통하여 미래형 건설 청정소재 및 건설재료 시장에서 활용도가 매우 높을 것으로 예상됨.

나. 사업화 모형의 목표 및 핵심 경쟁 요인

○ BM 목표

C02 및 Cl- 이온 고정특성을 갖는 고알칼리 유기계방청제의 사용하여 보수·보강재료 제조 생산 판매

○ 핵심경쟁요인

콘크리트 구조물의 특성상 열화환경에서 열화이온에 따른 내구성 저하로 인해 추가적인 구조물의 보수·보강이 필요하지만, 본 연구개발의 성과인 C02 및 Cl- 이온 고정특성을 갖는 고알칼리 유기계방청제는 유해이온 반응제어를 통하여 손상방지 및 억제로 구조물의 보수 보강에 소요되는 비용을 효과적으로 절감할 수 있음.

다. 목표 시장 구조

○ 경쟁 기업 현황

- 현행 관련 업계의 보수재료는 무기질 재료 및 섬유 등을 통하여 제조하고 있으며, C02 및 Cl- 이온 고정특성을 갖는 부식억제 물질을 통하여 보수재료를 개발한 사례는 부족함.

○ 시장 진입 장벽

- C02 및 Cl- 이온 고정특성을 갖는 부식억제의 보수재료에 대한 인식 부족.

라. 수익 확보 전략

○ 주요 고객군

- 지자체 등 공공기관의 시설물 시공업체.
- 다수의 건설업체.
- 한국도로공사, 한국철도공사, 한국수력원자력 등의 준공공기관.

○ 사업화 모형(BM)을 통한 수익 창출 방안

- 현장 적용 및 시공실적 확보를 통하여 제품의 안정성 검증.
- 각종 박람회 및 전시회 참여를 통하여 제품 및 기술의 적극 홍보.

마. 사업화 계획

- 본 연구과제의 최종성과물인 “C02 및 Cl- 이온 고정특성을 갖는 고알칼리 유기계방청제의 사용을 통한 친환경 구조물의 보수기술”에 사용되는 핵심재료에 사용할 원재료 후보와 이들의 현재 가격, 가격 추이 및 조달용이성에 대한 정보는 현재 파악 중에 있다.

제6장. 연구 과정에서 수집한 해외 과학기술 정보

○ 해당사항 없음

제7장. 연구개발성과의 보안등급

보안등급 분류	보안	일반
		○
결정 사유	본 연구개발사업은 [국토교통부소관 연구개발사업 운영규정] 제7장 연구개발사업의 보완 및 정보관리, 제47조의 4 (보완등급 분류기준)에 명시된 보안등급 분류에 따라 일반과제로 구분됨.	

제8장. 국가과학기술종합정보시스템에 등록한 연구시설·장비 현황

구입 기관	연구시설/ 연구장비명	규격 (모델명)	수량	구입 연월일	구입 가격 (천원)	구입처 (전화번호)	비고 (설치 장소)	NTIS장비 등록 번호

제9장. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적

1. 연구실 안전조치 이행 내용

가. 주관기관 : (주)한양이엔씨

(1) 안전정보망 온라인 교육

- 안전정보망 온라인 교육을 통하여 수시로 실험실의 안전교육을 실시하였음.
- 안전교육 내용
 - ① 사고대응 및 처리
 - ② 소방안전
 - ③ 실험실 안전법 및 규정
 - ④ 안전과 심리
 - ⑤ 전기안전
 - ⑥ 실험실 안전
 - ⑦ 실험실안전수칙 및 사고시 행동요령
 - ⑧ 건설안전에 대한 교육

(2) 주기적 점검 실시

구 분	점 검 분 야	중점 점검 사항	비 고
자 체	○ 담당자별 점검	○ 유틸리티 장비 ○ 분석 장비	일일
	○ 안전관리팀 합동	○ 고압가스 사용 및 관리상태	매월, 안전점검의 날 관련
	○ 야간 및 휴일	○ 시설운영상태 ○ 24시간 가동장비 운영상태	일일
	○ 비상대응 훈련	○ 안전시설 시험동작 및 대피훈련	년 2회
외부전문 기관	○ 안전검사 ○ 정기 및 자율검사 ○ 수시검사	○ 호이스트, 압력용기 안전검사 ○ 고압가스저장시설 안전관리상태 ○ 위험물육내저장소 안전관리상태	2년1회 년 5회 년 2회

(3) 관련수칙

수 칙 명	주 요 내 용	비 고
○ 안전보건관리요령 ○ 전기관리 수칙 ○ 고압가스 취급 수칙 ○ 환경 관리 수칙	- 안전관리 총괄, 고압가스, 전기, 안전관리 세부사항 - 전기시설물 취급 및 구매설치 - 전기시설물 설치 등에 관한 규제 - 보관 및 운반, 사용 및 조작 - 누설 및 경보, 작업 - 안전관리자 임무, 조치 및 의무 - 취급, 통제구역, 비상재해 - 오염물질 배출 및 방지 준수사항 - 장비도입 및 폐기시 준수사항	

제10장. 연구개발과제의 대표적 연구 실적

번호	구분 (논문/ 특허/ 기타)	논문명/특허명/기타	소속 기관명	논문 게재지/ 특허 등록 국가	논문 게재일 /특허 등록일	사사 여부 (단독 사사 또는 중복 사사)	특기 사항 (SCI 여부/인용 횟수 등)
1	논문	유기계방청제를 혼입한 표면피복재의 유해이온침투저항에 관한연구	(주)한 양이엔 씨	한국건축 시공학회	2017.04	○	
2	논문	An Electrochemical Study to Evaluate the Effect of Calcium Nitrite Inhibitor to Mitigate the Corrosion of Reinforcement in Sodium Chloride Contaminated Ca(OH) ₂ Solution	(주)한 양이엔 씨	Advances in Materials Science and Engineering	2017.02	○	SCI(E)
3	논문	Steel-Corrosion Characteristics of an Environmental Inhibitor using Limestone Sludge and Acetic Acid	(주)한 양이엔 씨	Internation al Journal of Concrete Structures and Materials	2018.02	○	SCI(E)

제11장. 기타 사항

○ 해당사항 없음

제12장. 참고 문헌

1. M. Valcarce, M. Vazquez, Carbon steel passivity examined in alkaline solution: the effect of chloride and nitrite ions. *Electrochim. Acta*. 2008, 53, 5007-5015.
2. L. Bertolini, B. Elsener, P. Pedeferri, R. Polder, *Corrosion of Steel in Concrete: Prevention, Diagnosis, Repair*, first ed., Wiley, Weinheim, 2004, ISBN:9783527308002.
3. B. Elsener, *Corrosion inhibitors for steel in concrete - state of the art report*, Number 35. EFC Publications, Institute of Material, UK, 2001, ISBN:1902653483.
4. B. Elsener, M. Buchler, F. Stalder, H. Bohni, Migrating corrosion inhibitor blend for reinforced concrete: Part 2-Inhibitor as repair strategy. *Corrosion*. 2000, 56, 727-732.
5. L. Dhouibi, E. Triki, A. Raharinaivo, The application of electrochemical impedance spectroscopy to determine the long-term effectiveness of corrosion inhibitors for steel in concrete. *Cem. Concr. Compos.* 2002, 24, 35-43.
6. O. Troconis de Rincon, O. Perez, E. Paredes, Y. Caldera, C. Urdaneta, I. Sandoval, Effect of rebar cleanliness and repair materials on reinforcement corrosion and flexural strength of repaired concrete beams. *Cem. Concr. Compos.* 2002, 24, 139-149.
7. H. Liang, L. Li, N.D. Poor, A.A. Sagues, Nitrite diffusivity in calcium nitrite admixed hardened concrete. *Cem. Concr. Res.* 2003, 33, 139-146.
8. R. Cigna, G. Familiari, F. Gianetti, E. Proverbio, in: R.N. Swamy (Ed.), *Influence of calcium nitrate on the reinforcement corrosion in concrete mixtures containing different cements. Corrosion and Corrosion Protection of Steel in Concrete*, Sheffield Academic Press, UK, Sheffield, 1994, pp. 878-892.
9. N.S. Berke, T.G. Weil, Worldwide review of corrosion inhibitors in concrete. *Advances in Concrete Technology*, Int. Conf. CANMET, Greece, Athens, 1992, pp. 899-924.
10. I.A. Callander, F. Gianetti, A review on the use of C.N. corrosion inhibitor to improve the durability of reinforced concrete. *The Second Annual Middle East Protection and Rehabilitation of Reinforced Concrete Conference*, Dubai, Saudi Arabia, 1996, pp. 1-12.
11. C. Andrade, C. Alonso, J.A. Gonzalez, Some laboratory experiments on the inhibitor effect of sodium nitrite on reinforcement corrosion. *Cem. Concr. Aggr.* 1986, 8, 110-116.
12. K.Y. Ann, H.S. Jung, H.S. Kim, S.S. Kim, H.Y. Moon, Effect of calcium nitrite based corrosion inhibitor in preventing corrosion of embedded steel in concrete. *Cem. Concr. Res.* 2006, 36, 530-535.
13. V.T. Ngala, C.L. Page, M.M. Page, Corrosion inhibitor systems for remedial treatment of reinforced concrete. Part 1: calcium nitrite. *Corros. Sci.* 2002, 44(9), 2073-2087.
14. P. Garces, P. Saura, A. Mendez, E. Zornoza, C. Andrade, Effect of nitrite in corrosion of reinforcing steel in neutral and acid solutions simulating the electrolytic environments of micropores of concrete in the propagation period. *Corros. Sci.* 2008, 50, 498-509.
15. C. Andrade, C. Alonso, M. Acha, B. Malric, Na₂P₂O₄F as inhibitor of corroding reinforcement in carbonated concrete. *Cem. Concr. Res.* 1996, 26, 405-415.
16. V.T. Ngala, C.L. Page, M.M. Page, Corrosion inhibitor system for remedial treatment of reinforced concrete. Part 2: sodium monofluorophosphate. *Corros. Sci.* 2003, 45, 1523-1537.
17. Y. Tang, G. Zhang, Y. Zuo, The inhibition effects of several inhibitors on rebar in acidified concrete pore solution. *Construction and Building Materials*. 2012, 28(1), 327-332.
18. E. Rakanta, Th. Zafeiropoulou, G. Batis, Corrosion protection of steel with DMEA-based organic inhibitor. *Construction and Building Materials*. 2013, 44, 507-513.

19. H.S. Ryu, J.K. Singh, H.M. Yang, H.S. Lee, M.A. Ismail, Evaluation of corrosion resistance properties of N, N' -Dimethylethanolamine corrosion inhibitor in saturated Ca(OH)_2 solution with different concentrations of chloride ions by electrochemical experiments. *Construction and Building Materials*. 2016, 114, 223-231.
20. C. Xu, W.L. Jin, H.L. Wang, H.T. Wu, N. Huang, Z.Y. Li, J.H. Mao, Organic corrosion inhibitor of triethylenetetramine into chloride contamination concrete by eletro-injection method. 2016, 115, 602-617.
21. S.Bo. Jiang, L.H. Jiang, Z.Y. Wang, M. Jin, S. Bai, S. Song, X. Yan, Deoxyribonucleic acid as an inhibitor for chloride-induced corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions. 2017, 150, 238-247.
22. Y. Wang, G. Kong, C.S. Che, B. Zhang, Inhibitive effect or sodium molybdate on the corrosion behavior of galvanized steel in simulated concrete pore solution. *Construction and Building Materials*. 2018, 162, 383-392.
23. H.B. Mansour, L. Dhouibi, H. Idrissi, Effect of Phosphate-based inhibitor on prestressing tendons corrosion in simulated concrete pore solution contaminated by chloride ions. *Construction and Building Materials*. 2018, 171, 250-260.
24. H.S. Lee, H.M. Yang, J.K. Singh, S.K. Prasad, B.Y. Yoo, Corrosion mitigation of steel rebars in chloride contaminated concrete pore solution using inhibitor: An electrochemical investigation. 2018, 173, 443-451.
25. C.K. Nmai, S.A. Farrington, G.S. Bobrowsky, Organic based corrosion inhibiting admixtures for reinforced concrete. *Concr. Int.* 1992, 14, 45-51.
26. U. Mader, A new class of corrosion inhibitors for reinforced concrete. *Concrete*. 1999, 9, 215-232.
27. D. Bjegovic, B. Miksic, Migrating corrosion inhibitor protection of concrete. *Mater. Performance*. 1999, 9, 52-56.
28. C.K. Nmai, P.E. Faci, A critical review of corrosion inhibitors and their use in improving concrete durability in the Middle East. 7th Int. Conf. on Concrete in Hot and Aggressive Environment, Bahrain, 13-15 October, 2003.
29. J.M. Gaidis, Chemistry of corrosion inhibitors, *Cem. Concr. Compos.* 2004, 26, 181-189.
30. F. Wombacher, U. Maeder, B. Marazzani, Aminoalcohol based mixed corrosion inhibitors, *Cem. Concr. Compos.* 2004, 26, 209-216.
31. L. Mechmeche, L. Dhouibi, M. Ben Ouezdou, E. Triki, F. Zucchi, Investigation of the early effectiveness of an amino-alcohol based corrosion inhibitor using simulated pore solutions and mortar specimens. *Cem. Concr. Compos.* 2007, 29, 365-372.
32. R.J. Kessler, R.G. Powers, M.A. Paredes, A.A. Sagues, Y.P. Virmani, Corrosion inhibitors in concrete - results of a ten year study, Int. Conf. NACE' 07, Nashville (TN), USA, 11-15 March, 2007.
33. S. Sawada, J. Kubo, C.L. Page, M.M. Page, Electrochemical injection of organic corrosion inhibitors into carbonated cementitious materials: Part 1. Effects on pore solution. *Corros. Sci.* 2007, 49, 1186-1204.
34. W. Hart, H. Voshardt, Influence of $\text{Ca(NO}_2)_2$ on seawater corrosion of reinforcing steel in concrete, in: Part 2, Corrosion' 81, NACE, Toronto, Canada, April 1981.
35. N.S. Berke, W.R. Grace, The effects of calcium nitrite and mix design on the corrosion resistance of steel in concrete, in: Part 1, Corrosion' 85, NACE, Boston, U.S.A, 25-29 March, 1985.

36. N.S. Berke, W.R. Grace, The effects of calcium nitrite and mix design on the corrosion resistance of steel in concrete, in: Part 2, Corrosion' 87, NACE, March, San Francisco, U.S.A., 1987.
37. R.J. Craig, L.E. Wood, Effectiveness of Corrosion Inhibitors and their Influence on the Physical Properties of Portland Cement Mortars, Highway Research Record No. 328, Highway Research Board, 1970, pp. 77-88.
38. G. TrabANELLI, Corrosion Inhibitors, Corrosion Mechanisms, F. Mansfeld, Marcel Dekker, Newyork, America, 1986. pp. 119-164, ISBN:0824776275
39. U. NürnbergER, Corrosion inhibitors for steel in concrete. Otto Graf J. 1996, 7, 128.
40. T. Soylev, M. Richadson, Corrosion inhibitors for steel in concrete state-of-theart report. Constr. Build. Mater. 2008, 22, 609-622.
41. Marco Ormellese, Luciano Lazzari, Sara Goidanich, Gabriele Fumagalli, Andrea Brenna, A study of organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in concrete. Corros. Sci. 2009, 51, 2959-2968.
42. Tayfun Altug Söylev, Ciaran McNally, Mark Richardson, Effectiveness of amino alcohol-based surface-applied corrosion inhibitors in chloride-contaminated concrete. Cem. Concr. Res. 2007, 37, 972-977.
43. H.E. Jamil, M.F. Montemor, R. Boulif, A. Shriri, M.G.S. Ferreira, An electrochemical and analytical approach to the inhibition mechanism of an amino-alcohol-based corrosion inhibitor for reinforced concrete. Electrochim. Acta. 2003, 48, 3509-3518.
44. P. Martin, BA. Mksic, Corrosion inhibition in reinforced cement. Canadian Patent No. 1258473, Canada, 1989.
45. Han-Seung Lee, Hwa-Sung Ryu, Won-Jun Park, Mohamed A. Ismail, Comparative study on corrosion protection of reinforcing steel by using amino alcohol and lithium nitrite inhibitors. Materials. 2015, 8, 251-269.
46. L. Li, A.A. Sagues, Chloride corrosion threshold of reinforcing steel in alkaline solutions-Cyclic polarization behavior. Corrosion. 2002, 58, 305-316.
47. C.J. Kitowski, H.G. Wheat, Effect of chlorides on reinforcing steel exposed to simulated concrete solutions. Corrosion. 1997, 53, 216-226.
48. Yingping Li, Hongming Zhang, Xianhong Wang, Ji Li, Fosong Wang, Growth kinetics of oxide films at the polyaniline/mild steel interface. Corros. Sci. 2011, 53, 4044-4049.
49. A. Welle, J.D. Liao, K. Kaiser, M. Grunze, U. Maider, N. Blank, Interactions of N, NO-dimethylaminoethanol with steel surfaces in alkaline and chlorine containing solutions. Appl. Surf. Sci. 1997, 119, 185-190.
50. B. Elsener, M. Buchler, F. Stalder, H. Bohni, Migrating corrosion inhibitor blend for reinforced concrete: Part 1-Prevention of corrosion. Corrosion. 1999, 55, 1155-1163.
51. P.K. Mehta, Mechanism of sulfate attack on portland cement concrete – Another look. Cement and Concrete Research. 1983, 13(3), 401-406.
52. R.S. Collop, H.F.W. Taylor, Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. I. Ordinary portland cement paste. Cement and Concrete Research. 1992, 22(6), 1027-1038.
53. M. Saremi, E. Mahallati, A study on chloride-induced depassivation of mild steel in simulated concrete pore solution. Cem. Concr. Res. 2002, 32, 1915-1921.
54. H. Bohni, H.H. Uhlig, Environmental factors affecting the critical pitting potential of aluminium. J. Electrochem. Soc. 1969, 116(7), 906-910.
55. D.A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion. Prentice Hall, America, 1996.

56. J.K. Singh, D.D.N. Singh, The nature of rusts and corrosion characteristics of low alloy and plain carbon steels in three kinds of concrete pore solution with salinity and different pH. *Corros. Sci.* 2012, 56, 129-142.
57. A. Krause, Über die Oxydation des Ferrohydroxyds an der Luft. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1928, 174, 145-160.
58. S. Joiret, M. Keddad, X.R. Novoa, M.C. Pérez, C. Rangelm, H. Takenouti, Use of EIS, ring-disk electrode, EQCM and Raman spectroscopy to study the film of oxides formed on iron in 1M NaOH. *Cem. Concr. Compos.* 2002, 24, 7-15.
59. M. Nagayama, M. Cohen, The anodic oxidation of iron in a neutral solution II. Effect of ferrous ion and pH on the behavior of passive iron. *J. Electrochem. Soc.* 1963, 110, 670-680.
60. J. Kruger, J.P. Calvert, Ellipsometric-Potentiostatic Studies of iron passivity I. Anodic film growth in slightly basic solutions, *J. Electrochem. Soc.* 1967, 114, 43-49.
61. H. Oranowska, Z. Szlarska-Smialowska, An electrochemical and ellipsometric investigation of surface films grown on iron in saturated calcium hydroxide solutions with or without chloride ions. *Corros. Sci.* 1981, 21, 735-747.
62. T. Zakroczyński, C.-J. Fan, Z. Szlarska-Smialowska, Passive film formation on iron and film breakdown in a sodium hydroxide solution containing chloride ions. *J. Electrochem. Soc.* 1985, 132, 2868-2871.
63. M.F. Montemor, A.M.P. Simoes, M.G.S. Ferreira, Analytical characterization of the passive film formed on steel in solutions simulating the concrete interstitial electrolyte. *Corrosion.* 1998, 54, 347-353.
64. XianMing Shi, ZhengXian Yang, Tuan Anh Nguyen, ZhiYong Suo, Recep Avci, ShiZhe Song, An electrochemical and microstructural characterization of steelmortar admixed with corrosion inhibitors. *Sci. China Technol. Sci.* 2009, 52, 52-66.
65. M.B. Valcarce, M. Vazquez, Carbon steel passivity examined in solutions with a low degree of carbonation: the effect of chloride and nitrite ions. *Mater. Chem. Phys.* 2009, 115, 313-321.
66. N. Etteyeb, L. Dhouibi, H. Takenouti, M.C. Alonso, E. Triki, Corrosion inhibition of carbon steel in alkaline chloride media by Na₃P₀4. *Electrochim. Acta.* 2007, 52, 7506-7512.D

주 의

1. 이 최종보고서는 국토교통부에서 시행한 국토교통기술촉진연구사업의 연구보고서입니다.
2. 이 최종보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 국토교통부에서 시행한 사업의 연구개발성과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀 유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.