

동절기의 용빙제들의 용빙 성능 및 영향 평가

Evaluation of Deicing Performance and Effects of Deicers of the Winter Season

도영수*

이병덕**

최광수***

김광우****

Doh, Young Soo Lee, Byeong Duck Choi, Kwang Soo Kim, Kwang Woo

Abstract

This study was estimated on performance of deicers, corrosion inhibitors and low corrodible deicer used for removal of snow or ice on the road and on influence on structure. The weight loss rate after freezing and thawing of low corrodible deicer is lower than one of deicer, corrosion inhibitors and these combination. Relative dynamic elastic modulus of all except water, low corrodible deicer and NaCl+JF-1004 was radically reduced after freezing and thawing 150 cycles. And concretes after freezing and thawing were showed severe surface damage. It was found that individual use of low corrodible deicer and corrosion inhibitors had a problem of field application because of lack of early ice melting effect and considerably low durability. Products combined with NaCl was showed rapid weight loss by metal corrosion. Therefore, It will need to circumspectly select combination of deicers having low effect on concrete pavement and bridge if possible.

keywords : deicers, corrosion inhibitors, low corrodible deicer, freezing and thawing, relative dynamic elastic modulus, ice melting effect, metal corrosion

요지

본 연구는 도로 상의 눈이나 얼음의 제거에 사용되는 용빙제와 부식방지제 및 저부식성 제설제 그리고 이들의 조합에 대한 성능 및 구조물에 미치는 영향에 대하여 분석하였다. 동결용해 후 무게손실률은 저부식성 제설제가 용빙제와 부식방지제 및 이들의 조합보다 적게 나타났고, 상대동탄성계수 감소는 물, 저부식성 제설제 및 NaCl+JF-1004를 제외하고 용빙제와 부식방지제 및 이들의 조합물들은 동결용해 150사이클 이후에 급격히 떨어지는 것으로 나타났다. 또한 동결용해 후 콘크리트는 물을 제외하고 상당히 심한 표면 손상을 나타냈다. 용빙 효과는 용빙제와 저부식성 제설제 및 부식방지제의 조합하여 사용할 때가 이들 개별적으로 사용될 때보다 우수한 것으로 나타났고, 저부식성 제설제 및 부식방지제의 단독 사용은 초기 용빙 성능 뿐 아니라 지속성도 현저히 낮아 현장 적용에는 문제가 있는 것으로 판단된다. 강재부식시험의 pH는 저부식성 제설제와 NaCl+JF-1004의 pH는 알칼리성을 띠는 반면에 이외의 나머지에서는 중성에서 산성으로 변화해 가고 있는 것으로 나타났고, 염화나트륨의 조합물이 다른 수용액보다 상당히 빠르게 무게감량이 나타나 강재 부식속도가 빠르게 진행되는 것으로 나타났다. 이상으로부터 도로상의 눈이나 얼음의 제거를 위하여 용빙제의 조합물을 사용 시 최대한 도로 포장 및 교량에 손상이 적게 미치는 조성물에 대한 신중한 선택하여 사용해야 할 것이다.

핵심용어 : 용빙제, 부식방지제, 저부식성제설제, 동결용해, 상대동탄성계수, 용빙성능, 강재부식

* 강원대학교 조병교수 · 공학박사 · email:youngsdoh@hanmail.net

** 한국도로공사 도로교통연구원 책임연구원 · 공학박사 · email:lbdbhy@ex.co.kr

*** 남양주아이웨이(주) 대표이사 · email:cks1238@hyundai-dve.com

**** 강원대학교 교수 · 공학박사 · email:asphaltech@hanmail.net



1. 서론

동절기 도로에 쌓인 눈(snow)이나 얼음(ice)의 효과 적이고 신속한 처리는 도로 이용자의 안전을 위하여 필수적이라고 할 수 있다. 현재 도로 상의 눈이나 얼음의 제거는 용빙제의 살포 방법이 주도적으로 사용되고 있다. 현재 주로 사용되고 있는 용설·용빙제는 염화칼슘(calcium chloride)과 염화나트륨(sodium chloride)으로 모두 철근 부식을 촉진하는 염화물 이온을 다량 포함하고 있다. 이중 국내에서는 염화칼슘이 주로 사용되고, 미국이나 일본의 경우는 염화나트륨이 주로 사용된다.

시멘트 콘크리트 포장에 이들의 반복적 사용은 콘크리트 표면의 스케일링(scaling)을 야기하고 또한 철근의 부식을 촉진시킨다. 따라서 부식성이 심한 염화물계 용빙제의 지속적으로 사용은 결과적으로 도로 및 도로시설물, 교량, 자동차 등의 부식이 촉진되어 구조물 수명이 단축됨으로 심각한 비용의 손실을 가져오게 된다.

전 세계적으로 염화물의 침투에 따른 철근 부식으로 인한 공공 구조물의 피해는 여러 건이 보고되어 있으며, 이중에서 용빙제 사용으로 인한 미국 미네소타 주의 주차장 붕괴는 널리 알려진 예이다[1].

또한 미국의 보고된 자료에 의하면[2], 내구연한이 50년으로 설계된 교량 상판이 10~20년 만에 교체되고 있다고 한다

국내의 경우, 염화물 피해에 대한 전반적인 조사는 정확히 이루어지지 않은 상태이나, 강설량이 많아 융빙 제가 다량 살포되는 영동고속도로 상의 약 30년 정도가 지난 교량 3개의 조사 결과에서 연석과 난간 부위의 열화가 심하고, 콘크리트 이음매의 철근 녹물 및 철근 부식으로 인한 상판 콘크리트의 탈락이 보고되었다[5].

도로 제설 및 제빙을 위한 융빙제의 사용은 앞으로도 매년 증가 추세로 보이며, 그 결과는 시멘트 콘크리트 포장의 표면 손상과 교량 상판의 손상 확대 및 도로 시설물의 부식 등으로 인하여 유지보수 비용이 크게 증가할 것으로 판단된다.

미국에서는 이미 30년 전부터 연구가 시작되어 유망한 대체 용빙제로서 CMA(calcium magnesium acetate)를 개발하고 일부 시판되고 있다. 그러나, 이 CMA

는 철근 부식을 줄여주고 환경 친화적이기는 하지만, 미국에서 주로 사용하는 용빙제인 염화나트륨에 비하여 눈 및 얼음을 녹이는 속도가 느려서 보다 더 많은 양이 필요되며, 분말이 날리는 문제점을 가지고 있다. 또한 가격이 훨씬 비싸다는 단점을 가지고 있어서 교량 등 특수 목적에만 일부 사용되고 있다. 이 CMA의 용빙 속도는 국내에서 주로 사용하는 용빙제인 염화칼슘보다 느리고 염화나트륨보다도 더 느리므로 국내에 적용이 쉽지 않을 것으로 전망된다.

이와 같이 국내의 경우 염화칼슘에 의한 부식에 대한 우려가 높으나 이에 대한 대체 용빙제는 연구가 많이 이루어지지 않은 상태이다[7, 8, 10]. 따라서 본 연구의 목적은 도로 상의 눈과 얼음을 처리하면서 구조물의 손상에 영향을 미치는 용빙제, 부식방지제 및 저부식성 재설제 및 이들의 조합에 대한 성능 및 영향을 분석하는데 있다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 재료

2.1.1 융빙 재료

본 연구에서 사용된 융빙 재료는 국내에서 생산된 염화물계 융빙제인 염화나트륨(NaCl)과 염화칼슘(CaCl_2), 비염화물계의 저부식성 액상 제설제 JF-1004, 외국산으로 염화물계 부식방지제인 액상 염화마그네슘 FreezGard Zero-Cl Plus, 액상 염화칼슘 Geomelt CT, 고상 염화나트륨 IceSlicer Elite와 이들에 염화칼슘 또는 염화나트륨을 조합한 것들도 사용하였다. 또한 이들을 비교하기 위하여 일반 물(식수)에 대하여 시험을 수행하였다.

〈표 1〉은 용빙제, 저부식성 액상 제설제, 부식방지제들의 조합된 수용액의 제조 비율을 나타낸다. 또한 표 2는 이들의 화학식 및 조성을 나타낸다.

2.1.2 시멘트

사용된 시멘트는 1종 보통 포틀랜드 시멘트로서 화학성분 및 물리적 성질은 <표 3>과 같다.

〈표 1〉 수용액 제조 조합 비율

| 조합 | NaCl+CaCl ₂ | NaCl+FreezeGard zero CI plus | NaCl+CaCl ₂ +FreezeGard zero-CI plus | NaCl+Geomelt CT | NaCl+CaCl ₂ +Geomelt CT | CaCl ₂ +IceSlicer Elite | NaCl+JF-1004 |
|----|------------------------|------------------------------|---|-----------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------|
| 비율 | 70+30 | 70+30 | 70+20+10 | 70+30 | 70+20+10 | 70+30 | 70+30 |

〈표 2〉 시험용 제설제의 특성

| 제설제 | 구분 | 화학식 및 조성 |
|-------------------------------|----------------|---|
| 염화나트륨 | 염화물계 용빙제 | NaCl |
| 염화칼슘 | 염화물계 용빙제 | CaCl ₂ ·H ₂ O |
| 염화나트륨+30%염화칼슘용액 (7:3, w/w) | 염화물계 용빙제 | NaCl+30% CaCl ₂ ·2H ₂ O (7:3, w/w) |
| FreezeGard zero CI plus | 염화물계 액상 부식방지제 | MgCl ₂ ·SO ₄ ·K·Ca·H ₂ O |
| Geomelt CT | 염화물계 액상 부식방지제 | CaCl ₂ ·K·CH ₃ COOH·H ₂ O |
| IceSlicer Elite | 염화물계 고상 부식방지제 | MgCl ₂ ·CaCl ₂ ·NaCl·KCl·S·Fe |
| JF-1004 | 비염화물계 저부식성 제설제 | CH ₃ COOK·K ₂ CO ₃ ·C ₃ H ₈ O ₂ ·C ₂ H ₅ OH |

〈표 3〉 시멘트의 물리적 성질

| 화학 성분 (%) | | | | | | | 비중 | 비표면적 (cm ² /g) |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|----------|------|------------------------------|
| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | 강열 감량 | | |
| 19.88 | 4.87 | 3.11 | 61.56 | 2.95 | 2.82 | 2.93 | 3.15 | 3,708 |

2.1.3 골재

골재는 일반적으로 레디믹스트 콘크리트 플랜트에서 사용되고 있는 부순골재를 사용하였으며, 굵은골재 최대치수는 25mm로서, 〈표 4〉는 골재의 물리적 성질을 나타낸다.

〈표 4〉 골재의 물리적 성질

| 구분 | 비중 | 표면비중 | 결보기비중 | 흡수율(%) |
|------|-------|-------|-------|--------|
| 잔 골재 | 2.610 | 2.643 | 2.680 | 0.79 |
| 굵은골재 | 2.721 | 2.753 | 2.796 | 0.55 |

2.1.4 콘크리트 제조

동결용해시험을 위한 콘크리트 빔 공시체를 〈표 5〉의 배합비로 제조하였다. 제조된 콘크리트 빔 공시체는 물

드에 타설하고 24시간 후 탈형하여 23±2°C에서 14일 동안 수증양생 후 동결용해시험에 사용하였다. 또한 동결용해시험에 사용된 콘크리트 빔 공시체의 압축강도용으로 $\Phi 10\text{cm} \times 20\text{cm}$ 의 원통형 공시체를 제조하여 28일 간 수증양생 후 압축강도를 측정하였다[9]. 동결용행시험으로 제조된 콘크리트의 28일 압축강도는 〈표 6〉과 같으며 콘크리트의 압축강도는 평균 31.3MPa로 측정되었다.

〈표 5〉 동결용해시험용 콘크리트 배합비

| 설계 기준 강도 (f ₂₈) | Gmax (mm) | Air (%) | Slump (cm) | W/C (%) | S/A (%) | 단위량(kg/m ³) | | | | |
|--------------------------------------|--------------|------------|---------------|------------|------------|-------------------------|-----|-----|------|-----------|
| | | | | | | W | C | S | G | AE 감수제 |
| 32 MPa | 25 | 4 | 15 | 47 | 40 | 182 | 385 | 680 | 1035 | C×0.1 |

〈표 6〉 콘크리트의 28일 압축강도

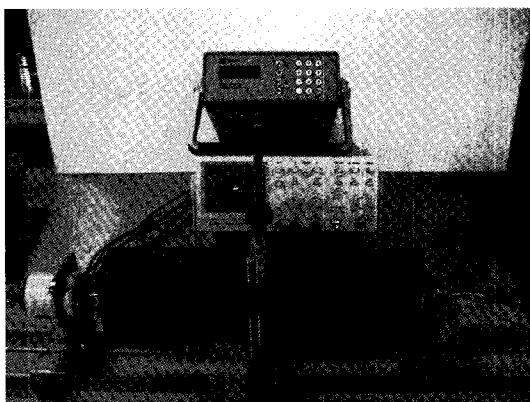
| No. | 압축강도 (MPa) |
|-----|------------|
| 1 | 31.3 |
| 2 | 31.2 |
| 3 | 31.5 |
| 평균 | 31.3 |

2.2 시험방법

2.2.1 동결융해시험

동결용해시험은 융빙제, 저부식성 제설제 및 부식방지제 그리고 이들의 조합된 용액에 중류수로 4% 농도의 수용액을 제조하여 이 수용액으로 채워진 고무 몰드에 크기 40cm × 10cm × 8cm의 콘크리트 빔 공시체를 담그고 수용액의 증발을 방지하기 위하여 고무 몰드 위를 얇은 비닐로 씌워서 수헹하였다.

동결용해 시험방법은 KS F 2456 A법[11]으로 주기는 2시간 동안에 4°C에서 -18°C로 떨어뜨리고, 다음에 1시간 동안에 -18°C에서 4°C 상승시키는 것을 1사이클로 하였다. 동결용해를 진행하면서 매 30사이클마다 상대동탄성계수와 공시체의 중량을 측정하였고, 콘크리트 빔 공시체의 상대동탄성계수가 60% 미만으로 떨어졌을 때 동결용해시험을 종료하였으며 그렇지 않은 경우는 최종 300사이클까지 측정하였다. <그림 1>은 동결용해 주기에 따른 콘크리트 빔 공시체의 상대동탄성계수의 측정을 보여준다.



〈그림 1〉 콘크리트 빔 공시체의 상대동탄성계수 측정

222 얼을 윤빙 시험

융빙제, 제설제 및 부식방지제 또는 이들의 조합 용액을 살포하였을 때 도로 상의 눈 또는 얼음을 녹일 수 있는 능력을 조사하기 위하여 SHRP H-205.1, “Test Method for Ice Melting of Solid Deicing Chemicals”에 의거하여 얼음 용융 시험(ice melting test)을 수행하였다[3]. 시험판은 $280 \times 280 \times 10\text{mm}$ 규격의 Plexiglas 모두 개를 이용하여 만든 것으로, 하나의 판에는 직경

228.5mm의 구멍을 뚫은 후 나머지 한 판과 서로 접착하였다. 또한 $-45.6\sim+26.7^{\circ}\text{C}$ 의 측정 범위를 갖는 온도계와 경과 시간 확인과 녹은 양을 츄하는 작업에 소요되는 시간을 일정하게 유지하기 위하여 디지털 타이머를 이용하였다.

시험에 사용될 용빙제를 $4.17 \pm 0.005\text{g}$ 을 정량하여 시료병에 넣은 후, 시험 온도와 평형이 되도록 시험 1~2시간 전에 항온실에 놓아둔다. 일정 시간이 경과할 때마다 얼음이 녹은 양을 측정한 후, 용융액을 다시 얼음 표면에 부어 시간 경과에 따른 각 용빙제의 누적된 용융량을 측정하였다.

시험 온도는 도로 상에 얼음이 얼어 있는 상태의 온도를 고려하여 -5°C 와 -12°C 로 하였고, 용융량의 측정 시간은 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120분으로 하였다. 각 용액을 얼음판에 살포하여 시간이 경과함에 따라 녹은 얼음의 양을 누적하여 측정하였고, 각 용액에 5회 반복 실험하여 평균값을 취하였다.

2.2.3 강재 부식 시험

도로 시설물 및 교량의 강재 부식에 미치는 영향을 조사하기 위하여 SHRP H-205.7, "Test Method for Evaluation of Corrosive Effects of Dicing Chemicals on Metals"에 의거하여 강재 부식 시험(Metal corrosion test)을 수행하였다[4].

비이커(1,000ml)에 공기 펌프를 연결하고, 나일론 줄과 같은 끈을 이용하여 전처리된 $30 \times 50 \times 3\text{mm}$ 크기의 강재 시편을 비이커에 매달아 실험용 셀을 구성하였다. 강재 시편의 무게 감량 측정을 위하여 0.0001g의 정밀도를 지니는 저울을 사용하였다. 용빙제 용액의 농도는 3.0 wt%로 하였으며, 시험에 사용된 모든 용액은 탈이온수를 사용하여 제조하였다.

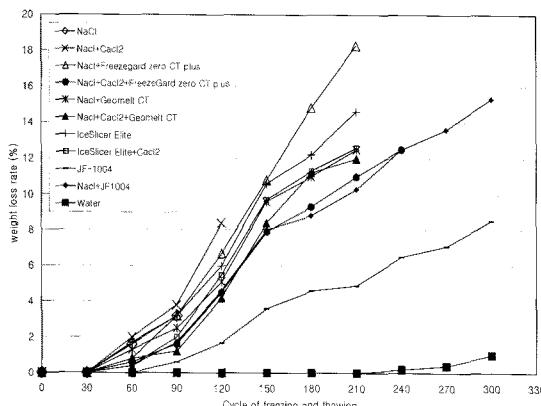
강재 시편을 이들 수용액이 들어있는 비이커에 침지시키고, 1주, 3주, 5주가 될 때까지 비이커에 공기 펌프로 공기를 불어 넣었으며, 각각 1주, 3주, 5주 후에 금속 시편의 무게감량과 수소이온농도(pH)를 측정하였다. 이 때 강재 시편의 무게는 시편을 시약급 아세톤으로 깨끗이 닦고 공기 중에서 완전히 건조시킨 후 0.1 mg까지 무게를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 동결융해저항성

<표 7>과 <그림 2>는 용빙제, 부식방지제, 저부식성 제설제 및 이들 조합 용액의 4% 수용액에 동결융해 30사이클마다 콘크리트의 중량손실률을 나타낸 것이다. <그림 2>에서 일반 물에 대한 300사이클의 동결융해 후 중량 손실률은 1%로 동결융해에 의한 손상이 거의 일어나지 않았다. 그러나 용빙제인 NaCl과 NaCl+CaCl₂는 각각 90사이클과 120사이클이 최종 사이클로서 중량 손실률이 아주 빠르게 진행되는 것으로 나타났다. 이것은 염화나트륨으로 인한 콘크리트 표면 밖리에 따른 골재입자 손실 때문으로 추정된다. 고상 제품인 IceSlicer Elite도 무게손실률이 큰 것으로 나타났다. 이것은 다른 제품에 비해 염화물 이온(Cl⁻) 량이 상대적으로 많이 함유되었기 때문인 것으로 판단된다. 이것으로부터 현재 많이 사용되고 있는 용빙제들이 콘크리트의 손상에 상당히 큰 영향을 미친다는 것을 추정할 수 있다.

비염화물계 저부식성 제설제 JF-1004는 일반 물보다 동결용해에 따른 중량 손실률이 크지만 시험에 사용된 다른 수용액보다 적은 중량손실률을 보였다. 그러나 용빙제와 부식방지제 또는 저부식성 제설제와 조합 수용액들은 동결용해 초기에 큰 중량손실률이 보이는 것으로 나타났다. 특히 용빙제와 부식방지제의 조합 수용액들이 급속한 중량손실률을 보였다.



〈그림 2〉 제설제 종류별 동결용해에 의한 콘크리트의 중량손실률

〈표 7〉 동결용해에 의한 제설제 종류별 콘크리트의 중량 손실률

| 구 분 | 입자 손실률 (%) | | | | | | | |
|--|------------|-----|-----|------|------|------|------|---|
| | 동결용해 싸이클 | | | | | | | |
| | 60 | 90 | 120 | 180 | 210 | 240 | 300 | |
| NaCl | 2.0 | - | - | - | - | - | - | - |
| NaCl+CaCl ₂ (7:3) | 1.6 | 3.8 | - | - | - | - | - | - |
| NaCl+FreezGard (7:3) | 0.8 | 3.2 | 6.7 | 14.8 | - | - | - | - |
| NaCl+CaCl ₂ +FreezGard (7:2:1) | 0.6 | 1.6 | 4.5 | 9.3 | 11.0 | - | - | - |
| NaCl+Geomelt CT(7:3) | 1.3 | 2.5 | 5.1 | 11.0 | - | - | - | - |
| NaCl+CaCl ₂ +Geomelt CT (7:2:1) | 0.8 | 1.2 | 4.2 | 11.2 | - | - | - | - |
| IceSlicer Elite | 1.7 | 3.2 | 6.0 | 12.2 | - | - | - | - |
| IceSlicer+CaCl ₂ (7:3) | 0.4 | 2.0 | 5.5 | 11.3 | - | - | - | - |
| JF-1004 | 0.0 | 0.6 | 1.7 | 4.6 | 4.9 | 6.5 | 7.1 | |
| NaCl+JF-1004 (7:3) | 0.4 | 1.7 | 4.6 | 8.8 | 10.3 | 12.5 | 13.6 | |
| Tap water | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.2 | 0.4 | |

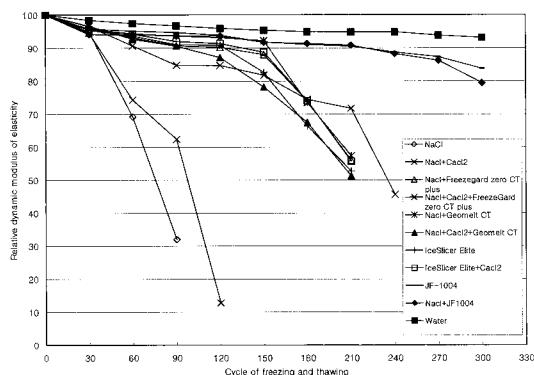
〈그림 3〉은 동결용해 주기에 따른 상대동탄성계수를 나타내었다. 물과 JF-1004 및 NaCl+JF-1004의 상대 동탄성계수의 감소비는 IceSlicer Elite 또는 Freez-Gard, Geomelt CT, IceSlicer Elite에 염화나트륨이나 염화칼슘이 조합된 수용액보다 상당히 적은 것으로 나타났다. 특히, 염화나트륨은 동결용해 초기인 90 사이클 이전에 상대동탄성계수가 60% 이하로 나타났고, NaCl+CaCl₂은 또한 120 사이클 이전에 60% 이하로 나타났다. 조합 제설제에서 NaCl+JF-1004를 제외하고 전반적으로 염화나트륨과 조합된 제설제에서 상대동탄성계수의 저하가 큰 것으로 나타났다. 이것은 염화나트륨의 주요 화학적 열화 메카니즘이 콘크리트 내의 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)의 용해 때문으로 판단된다. 즉, 수산화칼슘과 염화나트륨이 결합하여 염화칼슘과 수산화나



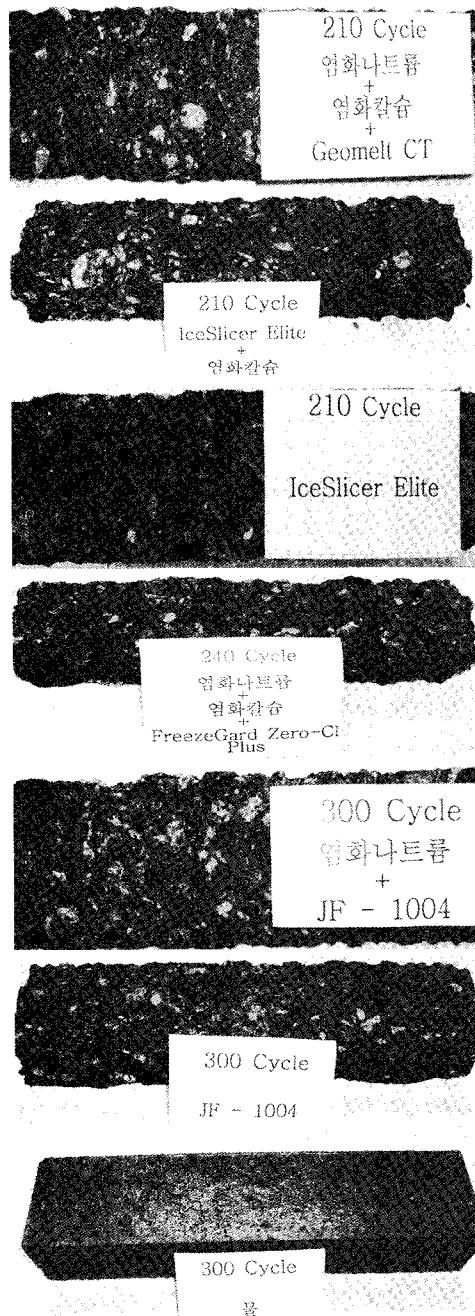
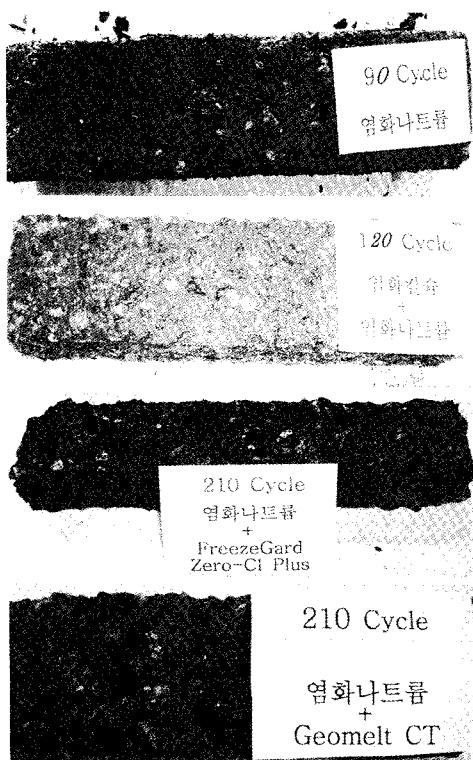
ooooooooooooooooooooooooooooooo

트륨을 생성한다.

즉, $2\text{NaCl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{NaOH}$ 이며 여기서 수산화나트륨(NaOH)은 수용성으로 용해도가 높아 콘크리트 표면에서 다공성을 증가시키고, 그로 인하여 콘크리트의 투수성을 증가되어 콘크리트의 내부 조직이 변화되기 때문인 것으로 판단된다.



〈그림 3〉 제설제 종류별 동결용해 주기에 따른 콘크리트의 상대동탄성계수



〈그림 4〉 농결용해 시험에 의한 콘크리트 표면 손상

〈그림 4〉는 최종 동결용해사이클 후 콘크리트 범 공시체의 표면 손상을 보여준다. NaCl은 동결용해 최종 사이

클이 90사이클로서 공시체 내부에 균열이 발생하여 표면이 벗겨져 나간 현상을 보였다. $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$ 는 동결융해 최종사이클이 120사이클로서 공시체 표면이 심한 스케일링으로 인한 표면손상을 보였다.

물은 최종 동결용해 후 콘크리트 범 공시체의 표면 상태는 아주 깨끗하였고 손상이 전혀 발견되지 않았다. 그러나 용빙제, 저부식성 제설제, 부식방지제 및 이들 조합 수용액들은 최종 동결용해주기 후 상당히 심한 표면손상이 나타났다. 따라서 이러한 수용액들이 도로 줄눈부에 침투되어 동결용해반응이 일어난다면 줄눈부에서 스케일링 및 스플링이 빠르게 발생할 것으로 판단된다.

3.2 융빙 성능 분석

용빙제, 저부식성 재설제, 부식방지제 및 이들의 조합으로 도로에 살포하였을 때, 도로 상의 눈이나 얼음에 대한 용빙 능력을 조사하기 위하여 얼음 용융 시험(ice melting test)을 실시하였다.

〈표 8〉과 〈그림 5〉는 -5°C에서 얼음 용융 결과에 따른 누적된 얼음 용빙량을 보여준다. 〈표 8〉은 NaCl+CaCl₂을 기준(이하 기준으로 칭함)으로 하였을 때, 각 제설제의 -5°C에서 용빙 효과를 나타낸 것이다. 염화칼슘은 초기 10분에 용빙량이 기준에 비해 2.3배 정도 높은 것으로 나타났으나, 시간이 경과함에 따라 용빙량이 감소하여 60분과 120분에서 용빙량은 기준에 비해 각각 약 89%와 74% 정도로 나타났다. 이는 염화칼슘이 발열반응에 의한 물질로서 초기 용빙 효과는 우수하나 지속성이 떨어진다는 것을 확인했다. 염화나트륨은 초기의 용빙 효과는 기준에 비해 다소 떨어지나 염화칼슘보다는 지속성이 나은 것으로 나타났다.

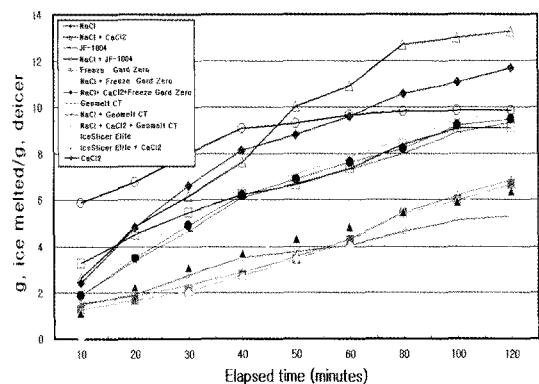
FeezeGard, Geomelt CT, IceSlicer Elite, JF-1004의 단독 사용은 초기 용빙 성능 뿐만 아니라 시간 경과에 따른 지속성 또한 기준에 비해 현격히 떨어지는 것으로 나타났다. 그러나 NaCl이 조합된 $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2 + \text{FeezeGard}$, $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2 + \text{Geomelt CT}$, $\text{NaCl} + \text{JF-1004}$ 등은 단독 사용에 비해 즉효성 및 지속성의 용빙 효과가 있는 것으로 나타났다. 따라서 $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2 + \text{FeezeGard}$, $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2 + \text{Geomelt CT}$, $\text{NaCl} +$

JF-1004에서의 용병성은 소금의 지속성과 염화칼슘의 즉효성 때문인 것으로 판단된다.

〈표 8〉 -5°C에서 제설제 종류에 따른 융빙 성능

| 구분 | 용빙량 (NaCl+CaCl ₂ (7:3) 대비, %) | | | |
|--|---|-------|------|------|
| | 시간(분) | | | |
| | 10 | 30 | 60 | 120 |
| NaCl+CaCl ₂ (7:3) | 100 | 100 | 100 | 100 |
| CaCl ₂ | 222.6 | 129.7 | 88.6 | 74.1 |
| NaCl | 92.5 | 107.3 | 87.9 | 87.9 |
| FreezGard | 48.3 | 31.2 | 39.0 | 50.2 |
| NaCl+FreezGard (7:3) | 64.5 | 68.8 | 65.8 | 67.0 |
| NaCl+CaCl ₂ + FreezGard (7:2:1) | 71.7 | 74.3 | 69.8 | 71.5 |
| Geomelt CT | 59.2 | 35.6 | 39.6 | 51.7 |
| NaCl+Geomelt CT (7:3) | 71.3 | 70.5 | 66.9 | 70.4 |
| NaCl+CaCl ₂ + Geomelt CT (7:2:1) | 79.2 | 80.3 | 72.4 | 73.6 |
| IceSlicer Elite | 20.6 | 30.4 | 36.7 | 39.0 |
| IceSlicer+CaCl ₂ (7:3) | 43.0 | 47.0 | 44.5 | 48.0 |
| JF-1004 | 55.8 | 41.9 | 37.2 | 40.1 |
| NaCl+JF-1004 (7:3) | 123.8 | 82.6 | 67.2 | 68.6 |

〈그림 5〉 -5°C에서의 얼음 용빙량 결과



〈표 9〉 및 〈그림 6〉은 -12°C 에서 얼음 용융 시험 결과를 보여준다. -12°C 에서의 얼음 용빙 성능은 -5°C 에 비하여 상당히 크게 떨어지는 것으로 나타났고, 온도에 대



한 용빙 효과에 차이가 있는 것으로 나타났다.

<표 9>는 NaCl+CaCl₂ 조합을 기준으로 하였을 때 각 제설제의 -12°C에서 융빙 효과를 나타낸 것이다. 염화칼슘에서는 초기 10분에서의 융빙량이 기준에 비해 1.5배 정도 높은 것으로 나타났으며 시간이 경과함에 따라서도 융빙량이 기준에 비해 우수한 것으로 나타났다. 이것은 염화칼슘 용액의 경우 얼음과 염화칼슘 결정이 동시에 추출되는 어는점이 농도 29.6%에서 -53°C로 염화나트륨보다 낮기 때문이다. 반면에 염화나트륨은 초기 10분의 -5°C에서 기준에 비해 92.5% 이었는데, -12°C에서는 30% 정도의 융빙 성능을 나타냈다. 시간 경과에 따라서도 염화칼슘에 비해 융빙 효과가 떨어지는 것으로 나타났다. 이는 염화나트륨의 어는점이 농도 23.3%에서 -21.2°C로 염화칼슘에 비해 높기 때문인 것으로 판단된다.

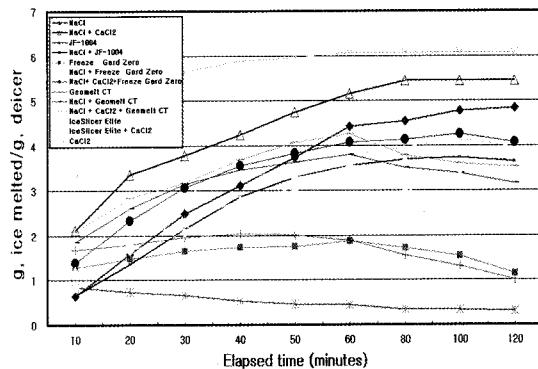
〈표 9〉 -12°C에서 제설제 종류에 따른 융빙 성능

| 구 분 | 용빙장 (NaCl + CaCl ₂ (7:3) 대비, %) | | | |
|---|--|-------|-------|-------|
| | 시간 (분) | | | |
| | 10 | 30 | 60 | 120 |
| NaCl+CaCl ₂ (7:3) | 100 | 100 | 100 | 100 |
| CaCl ₂ | 154.2 | 149.5 | 117.9 | 111.4 |
| NaCl | 30.2 | 65.6 | 85.8 | 88.8 |
| FreezGard | 60.4 | 43.7 | 36.5 | 20.9 |
| NaCl+FreezGard (7:3) | 74.5 | 78.0 | 73.8 | 72.8 |
| NaCl+CaCl ₂ + FreezGard (7:2:1) | 65.6 | 81.2 | 79.2 | 74.9 |
| Geomelt CT | 79.2 | 52.1 | 36.7 | 18.5 |
| NaCl+Geomelt CT(7:3) | 87.7 | 83.1 | 73.8 | 57.8 |
| NaCl+CaCl ₂ +Geomelt CT (7:2:1) | 98.1 | 84.1 | 82.7 | 64.6 |
| IceSlicer Elite | 39.6 | 54.8 | 68.9 | 60.9 |
| IceSlicer+CaCl ₂ (7:3) | 58.0 | 61.1 | 64.1 | 42.4 |
| JF-1004 | 39.6 | 17.2 | 8.5 | 5.7 |
| NaCl+JF-1004 (7:3) | 31.1 | 56.9 | 69.1 | 67.0 |

NaCl+CaCl₂+FeezeGard 조합은 NaCl+FeezeGard 보다 더 나은 성능을 보였으며, NaCl+CaCl₂+Geomelt CT의 조합도 NaCl+Geomelt CT보다 즉효성과 지속성에서 더 좋은 효과를 보였다. NaCl+JF-1004 조합은 비염화물계인 JF-1004, NaCl+CaCl₂+FeezeGard 및

NaCl+CaCl₂+Geomelt CT 등에 비해 용빙 효과가 떨어지는 것으로 나타났다. 이것은 도로공사에서 현재 제설제 살포방식으로 적용하고 있는 습염식(NaCl+ CaCl₂, 중량비 7:3) 살포에서 30% CaCl₂에는 물의 양이 약 50% 가량 포함되어 있으므로, 현장에서 실제 CaCl₂ 첨가량은 본 연구에서 CaCl₂ 첨가량보다 약 50% 감소되므로 실제 현장의 습염식과 NaCl+JF-1004 간의 용빙 효과 차이가 본 연구 결과에 비해 줄어들 것으로 판단된다.

FeezeGard, Geomelt CT, IceSlicer Elite, JF-1004 등의 단독 사용은 -5°C 시험결과와 유사하게 초기 용빙 성능 뿐만 아니라 시간 경과에 따른 지속성 또한 기준에 비해 현격히 떨어지는 것으로 나타났다.



〈그림 6〉 -12°C에서의 융빙량 결과

3.4 강재 부식성

강재 부식 시험은 수용액에 침지된 강재 시편의 부식에 의한 무게감량과 수용액의 수소이온농도, pH,를 측정하였다. <표 10>과 <그림 7>은 경과시간에 따른 강재 시편의 부식으로 인한 무게감량 및 부식속도, 그리고 pH의 측정 결과를 나타낸다.

pH는 JF-1004와 NaCl+JF-1004가 알칼리성을 띠는 것으로 나타났고, 이외의 용액들은 중성에서 산성으로 변하는 것으로 나타났다.

이러한 산성화는 철근콘크리트 구조물에서 콘크리트가 수화물로서 강한 알칼리성의 수산화칼슘을 생성하는 데 이러한 콘크리트를 중성화시키고 또한 콘크리트 속의 철근 둘레에 형성된 부동태 피막을 파괴하여 녹의 발생을 촉진할 것이다.

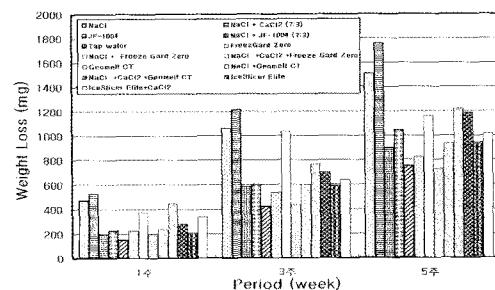
〈표 10〉 강재 부식 시험 결과

| 종류 (4% 수용액) | 시 간 (주) | 평균무 게감량 (mg) | 부식 속도 (mpy) | pH |
|--|---------------|--------------------|-------------------|------|
| NaCl | 1 | 465 | 34.9 | 7.29 |
| | 3 | 1,056 | 26.4 | 6.61 |
| | 5 | 1,507 | 22.6 | 6.57 |
| NaCl + CaCl ₂ (7:3) | 1 | 523 | 36.7 | 6.80 |
| | 3 | 1,221 | 29.1 | 6.34 |
| | 5 | 1,755 | 27.5 | 5.91 |
| FreezeGard | 1 | 223 | 16.7 | 7.79 |
| | 3 | 533 | 13.3 | 6.70 |
| | 5 | 827 | 12.4 | 6.61 |
| NaCl + FreezeGard (7:3) | 1 | 375 | 28.2 | 7.48 |
| | 3 | 1034 | 25.9 | 6.96 |
| | 5 | 1159 | 17.4 | 6.34 |
| NaCl + CaCl ₂ + FreezeGard (7:2:1) | 1 | 190 | 14.3 | 6.08 |
| | 3 | 436 | 10.9 | 5.55 |
| | 5 | 723 | 10.9 | 5.31 |
| Geomelt CT | 1 | 232 | 17.4 | 7.38 |
| | 3 | 600 | 15.0 | 6.49 |
| | 5 | 933 | 14.0 | 7.00 |
| NaCl + Geomelt CT (7:3) | 1 | 445 | 33.4 | 6.53 |
| | 3 | 770 | 19.3 | 6.12 |
| | 5 | 1218 | 18.3 | 6.07 |
| NaCl + CaCl ₂ + Geomelt CT (7:2:1) | 1 | 279 | 21.3 | 6.05 |
| | 3 | 697 | 17.4 | 5.27 |
| | 5 | 1186 | 17.8 | 5.08 |
| IceSlicer Elite | 1 | 206 | 15.4 | 7.55 |
| | 3 | 591 | 14.8 | 6.75 |
| | 5 | 942 | 14.1 | 6.02 |
| CaCl ₂ + IceSlicer Elite (7:3) | 1 | 338 | 25.4 | 6.50 |
| | 3 | 638 | 16.0 | 5.00 |
| | 5 | 1011 | 15.2 | 5.82 |
| JF - 1004 | 1 | 192 | 14.4 | 9.05 |
| | 3 | 585 | 14.6 | 9.14 |
| | 5 | 896 | 13.5 | 9.13 |
| NaCl + JF-1004 (7:3) | 1 | 221 | 16.6 | 8.25 |
| | 3 | 598 | 15.0 | 8.20 |
| | 5 | 1041 | 15.6 | 7.82 |
| Water | 1 | 147 | 11.0 | 7.76 |
| | 3 | 420 | 10.5 | 8.11 |
| | 5 | 746 | 11.2 | 8.09 |

부식의 정도는 기준(NaCl+CaCl₂)에 비해 부식방지제가 첨가된 FreezeGard, Geomelt CT, IceSlicer와 비염화물 제설제인 JF-1004에서 47~53%로 감소된 것으로 나타났다. 또한 이들에 염화나트륨이나 염화칼슘과의 조합에서도 부식저감 효과가 있는 것으로 나타났다.

화나트륨은 기준에 비해 약 86% 부식이 발생되었다.

염화나트륨이 조합된 수용액이 여타 수용액에 비하여 상당히 빠르게 무게감량이 야기되는 것으로 나타났다. 제설제가 강재의 부식에 미치는 영향은 염화물 이온뿐 아니라 제설제가 적용되는 시기가 동절기이기 때문에 더 크다고 할 수 있다. 이는 일반적으로 강재의 온도가 낮아지면 원자의 열운동이 약화되기 때문에 전하의 운동 정도인 전류의 흐름을 방해하는 저항이 작아지므로 금속의 온도가 낮아지는 동절기에 부식 발생량은 커진다. 각 제품들의 강재 부식속도를 보여준다. 따라서 이들을 도로 상의 눈이나 얼음을 제거하기 위해 사용할 때 신중한 선택이 있어야 할 것으로 판단된다.



〈그림 7〉 제설제 종류에 따른 강재 부식성

4. 결론

동절기 도로 상의 눈이나 얼음의 신속한 처리를 위한 염화나트륨이나 염화칼슘과 같은 염화물계 용빙제에 존재하는 염화물 이온은 콘크리트의 손상은 물론 콘크리트 내부의 철근까지 침투되어 녹을 발생시키므로 시멘트 콘크리트 포장, 도로 시설물, 교량 상판 및 교량의 강재 시설의 내구성 등을 저하시키는 요인으로 작용하고 있다.

본 연구의 목적은 도로 상의 눈과 얼음을 신속하게 처리하면서 구조물의 손상에 영향을 미치는 용빙제, 부식방지제 및 저부식성 제설제 및 이들의 조합에 대한 성능 및 영향을 분석하는 것이다. 본 연구를 통하여 얻은 결론을 요약하면 다음과 같다.

- 동결용해에 의한 무게손실률은 저부식성 제설제가 용빙제와 부식방지제 용빙제 및 이들의 조합물보다 적게 나타났다. 동결용해에 의한 상대동탄성계수의 감소는 물, 저부식성 제설제 및 NaCl+JF



-1004가 용빙제 및 부식방지제 그리고 이들의 조합물보다 상당히 적은 것으로 나타났다. 용빙제와 부식방지제 및 이들의 조합물들은 동결용해 150사 이를 이후에 상대동탄성계수가 급격히 떨어지는 것으로 나타났다. 또한 동결용해 후 콘크리트는 물을 제외하고 상당히 심한 표면 손상을 보였다. 따라서 이러한 조합물들이 도로줄눈부에 침투되어 동결용해반응이 일어난다면 줄눈부에 스케일링과 스플링이 빠르게 발생할 것으로 판단된다.

2. 용빙 성능에서, 용빙제와 저부식성 제설제 및 부식방지제의 조합 사용의 용빙 효과는 이들 개별적으로 사용될 때보다 우수한 것으로 나타났고, 저부식성 제설제 및 부식방지제의 단독 사용은 초기 용빙 성능 뿐 아니라 지속성도 현저히 낮아 현장 적용에는 문제가 있는 것으로 판단된다.

3.. 강재부식 측정 후 pH는 저부식성 제설제와 NaCl+JF-1004가 알칼리성을 띠는 반면에 이외의 나머지에서는 중성에서 산성으로 변화해 가고 있는 것으로 나타났다. 이러한 산성화는 콘크리트를 중성화시키고 콘크리트에서 녹의 발생을 촉진할 것이다.

4. 염화나트륨의 조합물이 다른 수용액보다 상당히 빠르게 무게감량이 나타나 강재 부식속도가 빠르게 진행되는 것으로 나타났다.

5. 제설제가 강재부식에 미치는 영향은 염화물 이온뿐만 아니라 적용시기가 동절기이기 때문에 더 크고 또한 콘크리트의 동결용해와 더불어 일어난다.

이상의 결론으로부터 도로상의 눈이나 얼음 제거를 위하여 위와 같은 조합물을 사용 시 최대한 도로 포장 및 교량에 손상이 적게 미치는 조성물에 대한 신중한 선택하여 사용해야 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 강원대학교 석재복합건설신소재연구소의 시설 이용과 한국도로공사 도로교통기술원의 연구비의 지원에 의하여 이루어진 것입니다.

참고문헌

1. B. Bogard, C. Warren, S. Somayaji, and R. Heidersbach, "Correlation Between Corrosion of Reinforcing Steel and Voids and Cracks in Concrete Structures", in *Transportation Research Record 1211, TRB, National Research Council*, pp. 1-11, 1989
2. Carl E. Locke, Kevin J. Kammelley, Mark D. Boren, and Virginia Luster, "A Study of Corrosion Properties of A New Deicer, Calcium Magnesium Acetate", in *Transportation Research Record 1113, TRB, National Research Council*, pp. 30-38, 1987
3. SHRP H205.1, "Test Method for Ice Melting of Solid Deicing Chemicals," 1992
4. SHRP H205.7, "Test Method for Evaluation of Corrosive Effects of Dicing Chemicals on Metals," 1992
5. 문한영, 김성수, 류재석, 김홍삼, "용빙제 사용으로 인해 열화된 콘크리트 구조물의 내구성 조사", *한국콘크리트학회 봄 학술발표회 논문집 제8권 1호*, pp. 77-82, 1996
7. 이병덕, 윤병성, 이주광, "제설제 종류에 따른 용빙성능 및 콘크리트에 미치는 영향 평가에 관한 연구", *한국도로학회 학회지 제7권 4호*, 2005. 12, pp. 113~123.
8. 이병덕, "염화마그네슘계 제설제가 강재부식성 및 콘크리트의 동결용해 저항성에 미치는 영향", *한국콘크리트학회 2007년 봄학술발표회 논문*, pp. 681~684, 2007. 5.
9. "콘크리트의 압축 강도 시험 방법", KS F 2405, 한국산업규격, 한국표준협회, 1991
10. 한국도로공사 도로연구소 연구보고서, "비염화물계 용빙제의 개발," 1999.
11. 한국산업규격, 한국표준협회, KS F 2456, "급속 동결 용해에 대한 콘크리트의 저항성 시험 방법", 2003

접 수 일 : 2008. 7. 11

심 사 일 : 2008. 7. 24

심사완료일 : 2008. 9. 2