



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2018년 8월  
석사학위논문

염화칼슘 수용액에서 철강의 부식에  
미치는 부식억제제(아질산나트륨,  
헥사메탄인산염, 트리에탄올아민,  
설탕, 요소)의 영향

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

박 태 준

염화칼슘 수용액에서 철강의 부식에  
미치는 부식억제제(아질산나트륨,  
헥사메탄인산염, 트리에탄올아민,  
설탕, 요소)의 영향

Effects of inhibitors (sodium nitrite, sodium hexametaphosphate,  
triethanolamine, sugar, and urea) on the corrosion of steel in a  
calcium chloride solution

2018년 8월 24일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

박 태 준

염화칼슘 수용액에서 철강의 부식에  
미치는 부식억제제(아질산나트륨,  
헥사메탄인산염, 트리에탄올아민,  
설탕, 요소)의 영향

지도교수 장 희 진

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함.

2018년 4월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

박 태 준

## 박태준의 석사학위 논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 김희수 (인)  
위원 조선대학교 교수 장희진 (인)  
위원 조선대학교 교수 김정석 (인)

2018년 5월

조선대학교 대학원

## 목 차

LIST OF TABLES .....	iv
LIST OF FIGURES .....	v
ABSTRACT .....	ix
제 1 장 서 론 .....	1
제 2 장 이론적 배경 .....	3
제 1 절 제설제 .....	3
1. 제설제의 사용 목적과 기능 .....	3
2. 제설제의 종류 및 특성 .....	4
제 2 절 부식억제제 .....	6
1. 부식억제제의 작용원리 .....	6
2. 부식억제제의 종류 .....	9
제 3 절 구조용 콘크리트 부식 .....	12
1. 부식 .....	12
2. 부식의 원인 및 종류 .....	13
3. 철의 부식 .....	16

4. 부동태 .....	18
5. 콘크리트 부식의 메커니즘 .....	22
제 4 절 반응표면 분석법 .....	25
1. 실험계획법 .....	25
2. 회귀 분석 .....	29
2. 분산 분석 .....	32
제 3 장 실험방법 .....	34
제 1 절 전기화학 분석 .....	34
제 2 절 반응표면분석법 .....	36
제 4 장 결과 및 고찰 .....	39
제 1 절 결과 .....	39
1. 전기화학 분석 .....	39
2. 반응표면분석법 .....	44
제 2 절 고찰 .....	51
1. 부식억제제의 주효과와 상호효과 .....	51
2. 최적의 조성 .....	56

제 5 장 결 론 .....	59
참 고 문 헌 .....	60



## LIST OF TABLES

Table 2.1	체설제 종류 및 특성 .....	5
Table 3.1	시료의 조성 .....	35
Table 3.2	실험 용액의 조성 .....	37
Table 4.1	$E_{\text{corr}}$ and $i_{\text{corr}}$ of SPCC/S/B steel in $\text{CaCl}_2$ solution designed by RSM .....	43
Table 4.2	$E_{\text{corr}}$ 에 대한 비적합치 .....	47
Table 4.3	$i_{\text{corr}}$ 에 대한 비적합치 .....	47
Table 4.4	$E_{\text{corr}}$ 에 대해 추정된 회귀 계수 .....	49
Table 4.5	$i_{\text{corr}}$ 에 대해 추정된 회귀 계수 .....	50
Table 4.6	experimental compositions to find an optimal solution .....	56

## LIST OF FIGURES

Fig. 2.1 Reaction graph of Anodic inhibitor .....	8
Fig. 2.2 Reaction graph of Cathodic inhibitor .....	8
Fig. 2.3 Pitting Corrosion .....	17
Fig. 2.4 Crevice Corrosion .....	17
Fig. 2.5 Fe Pourbaix Diagram .....	19
Fig. 2.6 Polarization curves when the passive corrosion rate and the corrosion rate are different .....	20
Fig. 2.7 Polarization curves when the passive corrosion rate and the corrosion rate are same .....	20
Fig. 2.8 Polarization curves when re-passivated .....	21
Fig. 2.9 Corrosion Mechanism of Concrete steel .....	24
Fig. 2.10 Representation of central composite design .....	27
Fig. 2.11 Graphical representation of a Box-Behnken response surface design .....	28
Fig. 2.12 residual graph .....	31
Fig. 2.13 main effect plots .....	33

Fig. 2.14 interaction effect plots .....	33
Fig. 4.1 Potentiodynamic polarization curves (a),(b),(c),(d),(e) .....	40
Fig. 4.2 Residual plot for $E_{corr}$ .....	46
Fig. 4.3 Residual plot for $i_{corr}$ .....	46
Fig. 4.4 Residual plot for $E_{corr}$ .....	48
Fig. 4.5 Residual plot for $i_{corr}$ .....	48
Fig. 4.6 Main effect plot for $E_{corr}$ : (a)NaNO <sub>2</sub> , (b)(NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> , (c)TEA, (d) sugar (e) urea .....	53
Fig. 4.7 Main effect plot for $i_{corr}$ (a)NaNO <sub>2</sub> (b)(NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (c) TEA (d) sugar (e) urea .....	53
Fig. 4.8 Interaction effect plot $E_{corr}$ .....	54
Fig. 4.9 Interaction effect plot $i_{corr}$ .....	54
Fig. 4.10 Potentiodynamic polarization curves of SPCC steel in the solutions with compositions listed in Table 4.6 .....	57

## Abstract

**Effects of inhibitors (sodium nitrite, sodium hexametaphosphate, triethanolamine, sugar, and urea) on the corrosion of steel in a calcium chloride solution**

Tae Jun Park

Advisor: Prof. HeeJin Jang, Ph. D.

Dept. of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

Various kinds of corrosion inhibitors are added to deicing salt in order to reduce its corrosivity and we need to optimize the concentration of each additive to reach the low corrosivity and high deicing ability simultaneously. RSM (Response Surface Methodology), a type of DOE (Design of Experiment technique), was applied to examine the effects of each additive and find the optimum composition of the deicing agent.  $\text{NaNO}_2$ ,  $(\text{NaPO}_3)_6$ , TEA(Triethylamine), sugar, and urea were used as additives in this study.  $\text{CaCl}_2$ -based test solutions with these additives of different concentrations were designed by RSM. The corrosion rate of steelsheet was evaluated in the test solutions by electrochemical potentiodynamic polarization tests. A statistical model was obtained for the corrosion rate, suggesting the main effect of each additive and interactions between additives quantitatively

## 제 1 장 서 론

겨울철 폭설이나 결빙으로 인한 교통 및 안전문제를 원활하게 해결하기 위해 제설제를 사용한다. 제설제는 염화물계와 비염화물계로 구별한다. 염화물계로 염화칼슘, 염화나트륨, 염화마그네슘 등이 있으며 비염화물계로는 초산칼슘, 초산마그네슘, 초산나트륨, 초산칼륨 등이 있다. 국내에서는 값이 싸고 용빙 효과가 좋은 염화물계 제설제로 염화칼슘( $\text{CaCl}_2$ )과 염화나트륨( $\text{NaCl}$ )을 사용하고 연간 8~12만톤 정도의 많은 양을 소비하고 있다. 염화칼슘이나 염화나트륨은 부식성이 강하고 식물에 유해한 것으로 알려져 있다. 국외 시장에서는 친환경 제설제를 많이 사용하고 있지만 염화칼슘에 비해 값이 2배정도 비싸 국내 시장 도입에는 어려움을 겪고 있다[1,2]. 염화물계 제설제에 부식억제제를 첨가하여 가격 및 부식성을 낮추고자 하는 시도가 폭넓게 이루어지고 있다. 염화물계 제설제의 부식억제제로는 아질산염, 인산염, 아민계, 당류, 초산 등이 많이 사용되고 있다.

본 연구에서도 부식억제제로 아질산염  $\text{NaNO}_2$ , 헥사메타인인산염( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub>, 트리에탄올아민(TEA), 설탕(Sugar), 요소(Urea)를 첨가하였다. 아질산나트륨은 흡착형 억제제로  $\alpha\text{-FeOOH}$  또는  $\gamma\text{-FeOOH}$  산화피막 형성을 촉진시켜주며 산소농도를 낮추어 부식속도를 늦춰준다. 그리고 부식전위를 증가시켜주며 관통부식억제에 효과적이다[3-5]. 헥사메타인인산염은 양극억제제로 부식전위는 높여주며 전류밀도는 늦춘다. 인산이온이 표면에 물때를 제거해주며 피막을 형성시켜준다[6]. 그리고 용빙시 열 발산을 해주어 재결빙 방지를 한다. 헥사메타인인산염을 사용할 때는 적절한 양이 요구된다. 첨가량이 너무 많으면 오히려 산화를 촉진시키고 첨가량이 너무 적으면 부식억제 효과가 낮아진다[7-9]. 트리에탄올아민은 흡착억제제로 부동태영역을 증가시켜 부식속도를 감소시켜준다.  $\text{Cl}^-$ 이온을 제거해주며 pH 조절용도로도 사용된다. 유동성 및 분산성을 증가시켜주어 살포시 작업성을 향상시켜준다[10-11]. 설탕은 금속 표면에 피막을 형성시켜 철근 부식을 억제시켜준다. 그리고 삼투압현상으로 설탕은 토양에 흡수되지 않아 환경 친화적이다[12-15]. 요소는 부식속도를 늦춰주며 식물에게 영양분 역할을 하여 식물성장에 도움이 된다[16-18].

본 연구에서는 높은 부식억제효과의 부식억제제 조성을 찾기 위해 실험계획법을 이용하였다. 실험계획법은 충분한 양의 데이터를 분석하기 위해서 실험을 합리적인 설계를 할 필요가 있을 때 사용한다. 때때로 더 많은 실험을 진행하기 위해서 실험

조건을 임의적으로 설정하거나 변수의 범위 간격을 일정하게 설정해야 한다. 그러나 실험계획법을 이용하면 실험 횟수를 최소화하면서 통계 분석을 통하여 신뢰성 있는 정보를 얻을 수 있다. 실험 요인이 많은 경우에는 실험 효율을 더 크게 높일 수 있다. 예를 들어 5가지 첨가제의 영향을 각 3가지 수준(0, 1, 2%)으로 하여 부식성을 조사하려면  $3^5=243$ 개의 실험이 필요하다. 그러나 5가지 첨가제의 영향을 실험계획법을 통해 조사할 경우에는 세부 기법에 따라 32개~54개의 실험을 통해 목적을 달성할 수 있다.

반응표면분석법(RSM, Response Surface Methodology)은 실험계획법 중 일부로, 제품 공정의 최적화 및 재료 설계 등 다양한 연구 분야에 유익한 통계적 기법이다. 반응표면분석법에는 중심합성법, 면중심 중심합성법, Box-Behnken법, 다중 반응 최적법이 있다[19,20].

본 연구에서는 실험계획법을 통해 부식억제제( $\text{NaNO}_2$ ,  $(\text{NaPO}_3)_6$ , TEA, Sugar, Urea)마다 부식전위, 공식전위, 부식속도에 미치는 영향을 효율적으로 조사하고자 한다.

## 제 2 장 이론적 배경<sup>[1,2,21,22]</sup>

### 제 1 절 제설제

#### 1. 제설제의 사용 목적과 기능

제설제의 사용목적은 제설제의 화학적 작용으로 인해 도로 위에 쌓인 눈이나 얼음을 없애는데 있다. 제설제는 용빙 온도가 낮고 용해성, 속효성이 뛰어나며 효과가 오래 지속되어야 한다(Table 2.1). 겨울철에는 많은 면적과 짧은 시간에 동결이 예상 되는 구간에 살포해야 된다. 살포한 후에도 즉시효과가 나타나고 오랫동안 효과가 지속되어 살포 횟수를 줄 여야 한다. 가격이 저렴하고 공급량이 많고 편리하게 구매할 수 있어야 한다. 국내 연간 사용량이 8~12만톤 정도 이므로 공급량이 충분하고 비용이 저렴해야 한다. 저장이 용이하고 쉽게 운반할 수 있어야 하며 살포하기 편리해야 한다.

제설제는 고상과 액상이 있다. 고상은 보관이 편리하며 운반이 쉽지만 살포하기가 어려우며 저장 시 굳는 현상이 발생한다. 액상은 보관 및 운반이 까다로우나 우수한 살포효과를 가지고 있다. 친환경적이며 살포에 의한 2차적 영향이 적어야 한다. 토양이나 하천 등의 자연환경에 영향을 주지 않아야 하며 자동차나 콘크리트 등에 부식 영향을 최소화해야 한다.

## 2. 제설제 종류 및 특성

제설제는 크게 염화물계와 비염화물계로 나눈다. 2017년 조달청의 통계를 보면 국내에서 염화칼슘은 25%, 염화나트륨은 33%, 친환경 제설제는 42%를 사용하고 있다. 친환경제설제는 환경산업기술원의 제설제 환경표지인증 성능기준인 EL610을 만족하여 환경표지인증을 받은 제설제이다. EL610은 강재 부식영향 시험방법(EM502-1), 콘크리트 동결 용해 시험방법(EM502-2), 용빙 성능 시험방법(EM502-3) 등의 인용표준을 받는 방법이다.

현재까지는 우리나라에서는 염화물계 제설제를 많이 사용하고 있다. 염화물계 제설제의 주성분으로는 염화나트륨, 염화칼슘, 염화마그네슘 등이 있다. 비염화물계로는 CMA(Calium Magnesium Acetate, 초산칼슘, 마그네슘), 초산나트륨, 초산칼륨 등이 있으며 그 밖에 유기산염과 염화물계 복합혼합물이 있다. 염화나트륨(NaCl)은 공급이 용이하고 저렴하나 흡열반응을 해서 염화칼슘보다는 속효성이 떨어진다. 염화칼슘( $\text{CaCl}_2$ )은 발열반응을 일으켜 속효성이 뛰어나서 제설제로 가장 선호되지만 부식성이나 환경 유해성이 강하다. 염화마그네슘( $\text{MgCl}_2$ )은 6수화물 형태로 존재하며 발열반응을 하고 주로 염화나트륨과 혼합하여 사용된다. CMA는 미연방 도로청에서 구조물 부식과 주변 환경문제를 대처하기 위해 연구된 제설제로 칼슘과 마그네슘의 혼합으로 만들어졌다. 염화칼슘에 비해 3배정도 비싸다. 초산칼슘(Potassium Acetate, KAc)과 탄산칼슘은 상온에서 생분해되어 환경 및 부식에 영향을 거의 주지 않는다. 고가의 제품이라 항공활주로나 골프장에 사용된다. 요소(urea)는 암모니아와 이산화탄소를 고온 가열하여 얻어진다. 부식에 거의 영향을 주지 않고 환경 친화적이기 때문에 요소 그 자체로 제설제로 사용하며 부식억제제로도 사용하고 있다.



Table 2.1 제설제 종류 및 특성

제설제 종류	화학식	융빙 온도(C°)	공융점(C°)	용해열(kJ/g)
염화나트륨	NaCl	-7	-21	-0.083
염화칼슘	CaCl <sub>2</sub>	-32	-51	0.368
염화마그네슘	MgCl <sub>2</sub>	-15	-33	1.594
CMA	CaMg <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	-6.7	-27.5	0.0517 (초산마그네슘) 0.1316 (초산칼슘)
요소	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	-3.9	-11.7	-0.251
초산칼륨	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> K	-26	-60	0.151

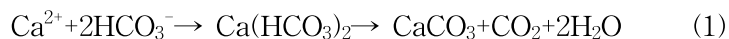
## 제 2절 부식억제제

### 1. 부식억제제의 작용원리<sup>[23]</sup>

부식억제제는 부식 환경에 낮은 농도로 첨가 될 때 부식 속도를 효과적으로 감소시키는 화학 물질이다. 부식억제는 가역적이며 억제표면피막을 유지하기 위해서는 억제성분이 어떤 최소값 이상 존재해야한다. 부식억제제의 농도를 유지하기 위해서는 용액이 잘 순환되어야 하며 정체된 영역이 없어야 한다. 서로 다른 억제제가 함께 작용하는 경우가 많으며 따라서 상업용으로는 혼합억제제가 많다. 부식억제제는 양극억제제, 음극억제제, 혼합억제제로 분류된다.

양극억제제는 양극용해반응(산화반응)의 Tafel 상수를 증가시키거나 교환전류밀도를 감소시켜 부식의 속도를 감소시키는 것이다(Fig 2.1). 양극억제제로는 아질산염, 몰리브덴산염, 인산염, 규산염, 붕산염 등이 있다. 산화제(oxidizer) 또는 부동태화제(passivator) 경우에는 산소가 존재해야만 한다. 양극억제제의 농도가 불충분하면 반대로 부식을 촉진 시킬 수 있다. 따라서 금속 표면에 충분한 양의 양극억제제가 공급될 수 있도록 주의해야 한다.

음극억제제는 금속 표면에 침전되어 음극반응(환원반응)의 Tafel 상수를 감소시켜 억제시키는 역할을 한다(Fig 2.2). 칼슘 양이온은 자연적으로 존재하는 음극억제제이며 경수에서 중탄산염 이온과 반응하여 탄산칼슘을 침전시킨다. 용존산소의 환원에 의해서 OH<sup>-</sup> 이온이 생성되는 음극에서는 반응 (1)이 더욱 촉진된다.



CaCO<sub>3</sub>의 침전물을 생성함으로써 용존산소의 환원을 억제한다. 음극억제제에서는 농도가 부족한 경우에도 국부적인 공식은 발생하지 않는다. 억제제 농도가 증가함에 따라 전체 표면에 걸쳐 부식속도가 균일하게 감소하게 된다. 그러나 음극억제제는 양극억제제보다 효과가 떨어진다.

혼합억제제는 양극반응과 음극반응에 모두 영향을 미친다. 2가지 이상의 양극억제제를 사용하는 것은 희생 양극법에 의하여 방식효과를 높이고 국부부식을 방지할 수 있어 많이 이용되고 있다. 대표적인 혼합억제제로 크롬산염이 있다.

유기 부식억제제는 금속표면에 흡착되어 금속표면을 피복하여 산소, 물, 염화물 등 부식성이 강한 물질들의 침입을 방지하여 방지한다. 따라서 부동태피막은 억제제 분자가 피막을 형성하므로 금속표면은 아무런 변화도 받지 않는다. 유기억제제는 산이 존재 하는 환경 또는 산성인 염수, 고온, 환원성 환경에서도 방지효과가 있다. 전기음성도가 큰 O, N, S, P 등의 원소를 포함하는 극성의 친수성 원자단과 금속 표면에서 용액을 향해 위치해있는 알킬기  $C_nH_{2n+1}$ 의 원소를 포함하는 비극성의 소수성 원자단의 부분으로 구성된다. 극성기는 부식억제제가 금속표면에 흡착하는데 사용되고 금속 표면의 전하상태를 변화시켜 부식 반응에 일어나는 활성화 에너지를 높여 반응이 일어나기 어렵게 한다. 비극성기는 금속 표면 바깥쪽으로 배열하여 생긴 산화피막이 부식인자의 침투를 저지하여 부식을 억제한다.

무기억제제는 주로 산화성, 알칼리성에 한정되어 있다. 산화능력을 가진 크롬산염, 아황산염, 몰리브덴사염, 텅스텐염 외에는 산소가 없는 환경에서는 억제효과가 없는 것이 많다.

기화성 억제제는 증기압이 높은 부식억제제를 말하며 이를 VPI(Volatile Phase Inhibitor)라고 한다. 이는 금속의 균열과 틈에 접근이 용이하여 부식억제 효과를 높일 수 있으며 밀폐된 공간 내에서 부식방지에 유용하다. 이 억제제의 방식 작용은 기화하여 대기 중의 수분이 금속표면에 응결하면서 그 안에 용해되어 양극반응과 음극반응을 억제시켜 부식억제 작용을 하는 것으로 추정된다. 이러한 역할은 주로 증기압이 큰 지방족 또는 아민계( $-NH_2$ )나 아질산염( $NO_2^-$ ) 등이 하게 된다. 대부분의 기화성 억제제는 철강 재료에는 부식억제 효과가 있으나 비철재료에는 효과가 거의 없는 단점이 있다.

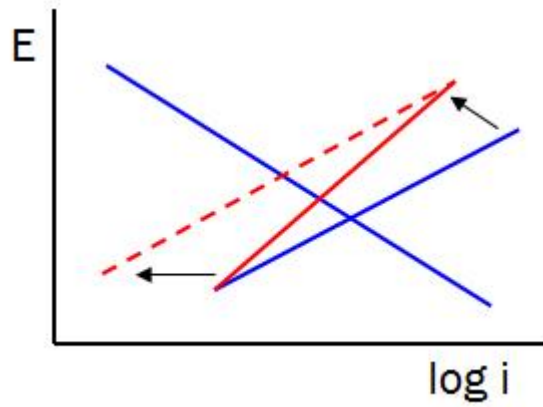


Fig. 2.1 Reaction graph of Anodic inhibitor

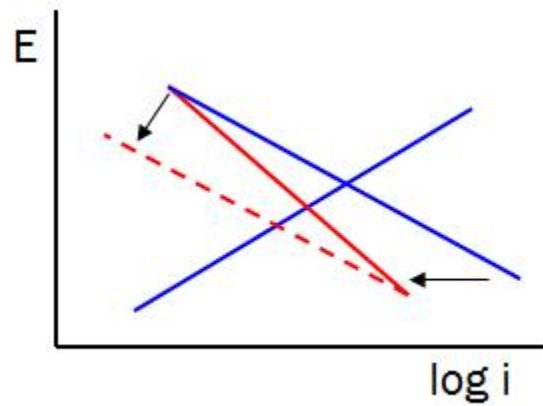


Fig. 2.2 Reaction graph of Cathodic inhibitor

## 2. 부식억제제의 종류<sup>[24-30]</sup>

### 2.1 크롬산염(Chromate)

크롬산염은 오래 전부터 사용되었으며, 많은 연구가 이루어져 있다. 그러나 독성이 커서 완전 밀폐상태에서 사용되지 않는 이상 사용이 어렵다. 주로 크롬산나트륨 또는 중크롬산나트륨이 사용되며 이것은 전형적인 부동태화제로 내연기관, 정류기, 냉각기 등의 밀폐된 순환식 냉각계에서 방식으로 사용되고 있다. 개방순환계에서는 다른 억제제와 함께 사용된다. 크롬산나트륨의 실질적인 첨가농도는 범위는 300~1200ppm으로 온도가 높을 때나 염화물을 10ppm이상 함유하는 담수에서는 농도 범위 내에서 최대한 높은 농도로 첨가한다.

### 2.2 아질산염(Nitrite)

아질산염은 철의 부동태화를 촉진시키고 20ppm정도의 저 농도에서도 극히 높은 억제율을 나타낸다. 좋은 환경에서는 공식을 거의 발생하지 않고 장기간 표면 상태가 변하지 않고 우수한 효과를 나타낸다. 그러나 아질산염은 질소의 배수 규제에 저촉된다. pH가 6이하에서는 아질산염은 분해하여 과산화질소와 산화질소를 발생하므로 거의 효과가 없어지고 pH를 증가시키면 그 방식효과가 향상되며 9-10의 pH범위에서 최대의 억제효과를 나타낸다. 따라서 아질산염은 NaOH 또는 붕산과 같은 pH완충제와 혼합하여 pH를 적정범위로 조절하면 좋다. 아질산염은 크롬산염과 같이 양극억제제이며 부동태화제이므로 적정농도가 첨가돼 있으면 형성된 산화피막을 끊임없이 보수하도록 작용한다. 저 농도의 경우에는 공식이 쉽게 발생할 수 있어 적절한 양을 첨가해주어야 한다.

### 2.3 Calcium Ion

칼슘이온은 금속표면에 탄산칼슘의 피막을 형성하고 값이 싸서 오래전부터 유용한 부식억제제로 사용되고 있다. 하지만 사용조건이 잘못되면 금속 표면에 많은 스케일이 생기는 결점이 있다. Poly인산염이나 Poly규산염 등의 부식억제효과도  $Ca^{2+}$ 의 공존으로 그 효과가 증가한다.

## 2.4 Poly규산염

독성이 없고 정지조건에서는 억제 효과는 거의 없다. 순환냉각계의 적용은 거의 없으나, 무독, 무공해, 부영양화현상, 가수분해가 없고 장기 안정사용이 가능하므로 추후 많이 사용될 억제제이나 문제점은 염화칼슘의 칼슘과 규산이 반응하여 규산 칼슘 등의 표면에 스케일이 생성되므로 스케일방지제와의 같이 개량해야한다.

## 2.5 Poly인산염

인산염은 Ortho, Poly, Ultra인산염으로 분류된다. Poly인산염은 수질에 좌우된다. 자연수에서는 효과가 크나 증류수나 공기에 노출, 정지 상태에서는 거의 효과가 없고 오히려 부식을 촉진한다. 인산염은 pH가 중성일 때 제일 효과적이다. 유속이 충분히 클 때에는 저농도로도 억제효과가 좋다.

## 2.6 인산염(Phosphonates)

금속이온과 가용성 억제제를 형성하는 것은 Poly인산염과 같으나, 다른 점은 다중결합이 강하여 안정하므로 가수분해에 의하여 인산을 생성하기 어렵다. 따라서 스케일 형성이 어려워 Poly인산염의 결점을 보충한다. pH7.5에서 억제효과가 가장 큰 것으로 알려져 있다. 정지수중에서도 큰 효과가 있다.

## 2.7 아민

아민계 물질은 철 등의 금속과 결합하여 착염을 만들 수 있으므로 부식방지제로 널리 이용된다. 그러나 아민계는 발암물질인 니트로소아민((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NNO)을 만들어 낼 수 있는 것으로 알려져 있다. 아민계 물질인 다이 에탄올아민은 피부와 눈을 자극하며, 다이 에탄올아민에 노출시킨 동물 실험에서 정액 활성 감소, 간, 신장, 골수, 뇌, 척추 인대, 피부 등에 안 좋은 영향이 나타났다. 그리고 트리에탄올아민은 환경 호르몬(내분비 교란)물질이다. 또한 세정제에 들어가는 기능성 첨가제로 사용되어 피부와 모발의 건조와 안질환 등의 알레르기 반응을 일으킬 수 있으며 장기간 사용으로 몸에 흡수되면 피해를 입을 수 있다.

아민계 종류의 억제제는 BTA(benzotriazol), DAN(dicyclohexylammoniumnittite), TEA(triethanolamine), MEA(monoethanolamine), DEA(diethanolamine)가 있다. BTA는 흡착억제제로 아졸(azole)기의 질소가 흡착하여 피막을 생성하게 된다. 질소 내의 비공유 전자쌍의 존재로 인하여 금속 표면에서 화학 흡착이 매우 우수하

며 이로 인해 부식이나 오염을 방지하는 역할을 한다. BTA는 Cu의 부식억제제로 알려져 있으며 다른 금속에도 적용할 수 있다. Fe에 BTA를 적용 시 Fe이온과 BTA의 화학결합은 Fe가 질소의 비공유 전자쌍을 포함하는 배위결합과 -NH기로 부터 수소원자가 치환되어 이루어진 공유결합을 거쳐 치밀성이 우수하고 연속성이 있는 polymer상의 구조를 가진다. DAN은 기화성 부식억제제로 대기 중의 수분이 금속면에 응결하는 경우 서서히 기화되면서 금속이 산소와 물과 반응하여 부식되는 것을 방지한다. 또한 DAN은 금속에 응결된 수분에 용해되어 부식억제작용을 하며 흡착피막을 형성하여 방식 작용을 한다. Ethanolamine은 흡착형 부식억제제로 억제제의 분자가 금속 표면에 화학흡착을 하여 보호 피막을 형성함으로써 부식성 물질을 차단한다. 아민기의 수소분자와 치환된 알킬기 혹은 알칼기 히드록시기 등의 전자 수용성 또는 전자 유도성에 따라 흡착 중심의 전자 밀도에 영향을 주어 부식억제 효과에 차이가 나타난다. Ethanolamine은 에틸렌 옥사이드(EO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)와 암모니아와의 반응에 의해 생성되며 알코올의 개수와 형태에 따라 MEA, DEA, TEA 세 가지로 나뉜다.

MEA와 TEA는 종이 열화의 주요 원인인 산(acid)을 제거하기 위해 탈산처리제로 실험한 결과 효과적인 것으로 밝혀진 사례가 있다. 또한 MEA는 철의 부식억제제로 이용하여 좋은 효과를 나타낸 것으로 밝혀졌으며, TEA는 염화물이온을 제거하는 부식억제제로 사용된 예가 있다[31-33].

## 제 3절 구조용 콘크리트 부식<sup>[34-40]</sup>

### 1. 부식

부식(corrosion)이란 금속이 부식 환경의 다른 물질들과 화학적 반응이나 전기화학적 반응에 의해 발생하는 것이며 금속의 파괴 및 수명의 단축을 말한다.

금속의 대부분은 자연 상태에 있는 광석에 많은 에너지를 가해 정련한 불안정한 물질로 금속은 부식에 의해 다시 안정한 본연의 상태로 되돌아가려는 본능을 가지고 있다. 이것을 재반응(React)하려는 성질이라고 한다.

대부분의 금속은 금속덩어리 자체 보다는 이온(+, -이온)으로서의 형태가 안정적이다. 따라서 금속은 이온화 하려는 경향이 있다. 부식의 또 다른 표현으로 금속이 이온화하는 경향이라고 한다. 그리고 모든 금속들은 부식이 된다. 내식성 금속(백금, 금, 은, 구리, 스테인레스강)의 부식생성물(녹)은 피막이 치밀하여 공기나 물을 통과하지 못하게 함으로서 부식진행을 차단한다. 즉 부동태 피막(passivation film)을 형성하는 금속은 마치 부식이 되지 않는 금속으로 오해 하는 경우가 많다.

부식속도측정은 대표적으로 질량측정법(Corrosion Rate Measurement)과 분극시험법(Polarization Test)이 있다. 질량측정법은 전기 화학반응 몰라도 되고 시편의 무게, 면적, 시간을 가지고 측정한다. 분극시험법은 금속에 산화, 환원에 의해 전자의 이동수를 측정하여 분극곡선을 얻어 Tafel 외삽법 및 선형분극법을 이용하여 부식전위, 부식전류밀도, 공식전위, 부동태전류밀도의 값을 얻는다. 질량측정법과 분극시험으로 얻은 부식속도는 단위가 다르므로 단위 환산을 해줘야 된다.

철의 부식속도 단위 환산방법은 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2 &= 1 \times 10^{-6} \text{ C/s} \cdot \text{cm}^2 \\
 &= (3600 \times 24 \times 365) \times 10^{-6} \text{ C/year} \cdot \text{cm}^2 \times 1/(2F) \times M \times 1/\rho \\
 &= 1.07 \times 10^{-3} \text{ cm/year} \\
 &= 11.6 \mu\text{m/year}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F &= 96485 \text{ C/mol, Faraday constant} \\
 M &= 55.85 \text{ g/mol, atomic weight of Fe} \\
 \rho &= 7.86 \text{ g/cm}^3, \text{ density of Fe}
 \end{aligned}$$

$$\therefore 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2 \text{ or } 10 \mu\text{m/year}$$



## 2. 부식의 원인 및 종류

금속의 자연적인 상태로 되돌아가려는 성질과 이온화 하려는 경향이 있어 부식이 된다. 금속은 자연환경 속에서 가장 안정된 상태로 돌아가려는 성질을 가지고 있다. 예를 들면 우리 일상에서 보이는 철의 녹은 물과 공기가 존재하는 환경에서 가장 안정된 상태로 된 결과라고 할 수 있다. 이처럼 금속이 부식되는 반응은 금속과 환경과의 조합에 의해 발생하기 때문에 진공 속에 있는 철은 녹이 생성 되지 않는다. 금속은 전위금속의 부식 정도는 금속 이온의 용출에 의해 결정되며 그 금속이 수용액 속에서 얼마나 이온화되기 쉬우냐에 달렸다.

알루미늄과 같이 이온화 경향이 큰 금속은 동시에 전자를 많이 방출하여 수소이온(H<sup>+</sup>)의 경우를 기준으로 해서 표준전극 전위는 마이너스 값으로 감소하여 천이한 금속으로 분류되며 백금과 같이 이온화 경향이 적은 금속은 전자의 방출이 적어지므로 표준전극전위는 높은 플러스 값을 나타내며 귀금속으로 분류된다.

금속을 용액 속에 담그면 금속 고유의 전위를 나타낸다. 상대적으로 표준전극 전위가 낮은 금속과 높은 금속을 전해질 용액 속에 담그고 외부에서 전기적으로 접속하면 두 금속의 전위가 다르므로 두 금속간의 전위차에 의해 전자의 흐름(전류)이 일어난다. 이때 전위가 낮은 쪽에서는 금속이온의 용출( $M \rightarrow M^{++}$ )(산화반응)현상이 일어나고 다른 쪽에서는 방출된 전자를 받는 (환원)반응이 동시에 일어나 결국 전위가 낮은 금속 쪽에서만 용해가 되게 된다. 이러한 현상은 동일 금속면에서도 존재한다. 동일 금속면에서도 원자의 배열, 입자의 크기, 불순물의 존재, 결함 존재 등에 의해 국부적으로 전위차가 발생하므로 국부 전자가 형성되어 부식 반응이 일어나게 되는 것이다. 부식이 발생하기 위해서는 4가지 요소인 양극(Anode), 음극(Cathode), 전해질(Electrolyte), 전기적 회로(Return Circuit)를 갖추어야 한다.

부식은 크게 전면부식과 국부부식으로 분류된다.

전면부식이란 금속의 표면이 일정하게 녹으로 변해가며 금속의 두께가 어디든지 같은 속도로 소모되는 경우를 말하나, 환경이 금속면의 모든 부분에서 일정하거나 또 금속자체의 성질도 전체가 일정하지 않으므로 정확하게 전면부식은 일어나지 않게 된다. 대개는 부식 면은 철이 산성중에서나 고온 산소 등에서는 철의 전면이 거의 균일하게 침식되므로, 이것들을 전면부식이라고 한다.

전면부식의 경우에 금속의 형태는 부식전과 서로 같은 형태를 유지하므로 부식의

정도는 일정시간에 단위면적당 중량이 얼마만큼 감소했는지 나타낼 수가 있다. 그러나 금속에 따라서 밀도가 다르기 때문에 직접적인 비교가 어려우므로, 그것을 다시 밀도로 나눠서 길이의 단위로 하여 전면을 일정하게 부식한 것으로 하고 두께가 얼마만큼 감소했는지를 수치(침식도 penetration rate)로 나타내는 수도 있다. 예를 들면 바닷물에서 강의 부식은 거의  $25\text{mg}/\text{dm}^2/\text{day}$ 의 부식도 혹은  $0.12\text{mm}/\text{y}$ 의 침식도라고 하고 있다. 다만 여기서 주의할 것은 일반적으로 부식의 속도는 시간과 직선관계에 있다고 특정되어 있지는 않기 때문에 너무 짧은 기간의 시험으로 얻은 값을 단순히 계산만으로 1년간의 침식도에 대입하는 것은 옳바르지 않다. 더욱이 국부부식의 경우에는 상술한 수치를 가지고 부식에 의한 금속의 손상 정도를 나타낼 수는 없다.

국부부식이란 부분적으로 구멍 모양 혹은 홈 모양의 부식에 의한 결함부가 생기고 기타부분의 부식은 비교적 경미한 경우를 말하고 거기에는 공식(pitting), 합금성분의 선택부식, 입계부식 및 부식균열 등이 포함된다.

금속표면의 특정된 국부에서만 부식이 급속하게 진행되어 파여진 구멍을 공식이라고 한다. 공식은 부식으로 인해 생긴 구멍의 깊이가 구멍 입구의 크기와 같은 정도 혹은 보다 큰 것을 말한다. 철강에서는 얇은 공식이, 스테인레스강과 알루미늄에서는 깊은 공식이 많이 생긴다. 공식의 정도를 나타내는 것으로 공식계수(pitting factor)가 있다. 이것은 공식의 최대 깊이와 전면부식의 침식 깊이와의 비(pm/d)로 침식의 국부 집중율을 나타낸다. 합금중의 한 성분만이 특히 부식해서 상실되고 타성분이 뒤에 남은 것을 선택부식(갈바닉부식)이라 부르고 황동속의 Zn, 혹은 알루미늄청동 속의 Al 등의 부식이 여기에 해당 된다. 한 금속이 부식되어 없어진 합금은 외견상의 변화를 찾긴 힘들지만, 강도나 연성이 상실되어서 파괴에 이르는 수가 있다.

그러나 Al 혹은 Cr을 포함한 강을 산화하면 그것들이 선택 산화되어서 밀착성이 좋은 산화피막(부동태피막)을 만들고 그 후의 부식저항을 크게 하는 좋은 결과를 가져오는 경우도 있다.

결정입면에 비하여 입계는 일반적으로 부식하기 쉬운 경향을 가지고 있으며 어떤 환경 속에서는 입계만이 선택적으로 부식되는 수가 있어 금속이 물러져서 손으로 만져도 부스러지게 된다. 이와 같은 입계부식은 부식되기 쉬운 금속조직이 다른 상의 입계에 나왔기 때문이며 스테인레스강이나 Al합금 등에 부적당한 열처리를 했을 때에 일어난다. 황동제품의 사용 중에 일어나는 시즌균열(season cracking)도

입계부식이 원인이고 거기에 금속내의 잔류응력이 작용해서 균열된 것이다. 이와 같은 부식작용의 결과로 일어나는 균열은 응력부식균열(SCC; Stress Corrosion Cracking) 속에 포함되고 작용응력과 잔류응력 속에서나 사용 시의 응력에서도 변화는 일은 없어 균열의 원인이 된다. 응력부식균열은 스테인레스강 이외에도 탄소강, Cu, Al, Ni합금에도 발생된다.

### 3. 철의 부식

철의 부식은 국부부식인 공식(pitting corrosion)과 틈부식(crevice corrosion)으로 발생하며 공식과 틈부식은 철 표면의 작은 영역에서 비교적 빠른 속도로 뚫고 들어가는 국부적인 형태의 부식이다(Fig. 2.3). 보통 공식은 그 크기가 아주 작아 겉보기에 별로 심각하게 여겨지지 않는 경우가 많다(Fig. 2.4). 공식과 틈부식은 철 표면상의 침전물 및, 철과 다른 금속 사이의 틈, 철과 비금속 사이의 틈 안에 국부적인 형태의 부식이 발생하여 초기에 관찰하기 어려운 경우가 많다. 공식과 틈부식은 우리 눈에 관찰되지 않은 채 깊숙한 곳까지 뚫고 들어가 구멍을 만들어 끝내 파괴된다. 공식과 틈부식의 형태와 성장과정이 비슷하기 때문에 혼돈되는 경우가 많다. 공식과 틈부식은 부동태 피막의 파괴로 인해 발생한다. 부동태가 만들어지기 위해서는 산화력이 충분히 커야 한다. 이러한 부동태 피막이 파괴되고 국부적인 공식이 발생하는 데에는 염화물이 필수 성분으로 존재한다.

공식과 틈부식의 방지법은 비슷하며 환경의 부식성을 감소시키거나 재료의 내식성을 증가시키는 방법이 있다. 염화물 농도, 산성도, 온도 등을 감소시킴으로써 용액으로부터 부식성을 감소시킬 수 있다. 용액의 흐름의 정체로 인해 침전물이 생성될 수 있으며 축적된 부식생성물이 가수 분해되어 pH를 감소시키게 된다. 따라서 용액의 규칙적인 흐름, 정체영역을 제거해주고 철 표면을 청소해주면 틈부식 및 공식의 발생 가능성을 감소시켜준다. 그리고 부식억제제를 사용하는 것이 가장 효과적인 방법이지만 하나 세심한 주의를 기울일 필요가 있다. 이유는 철의 어떤 한 부분에 부식억제제의 양이 충분하지 못한 경우 그곳에 적은 숫자의 깊은 공식이 만들어 질 수 있기 때문이다. 음극방식은 해양 분위기에서 공식과 틈부식을 방지하기 위한 좋은 방법이다.

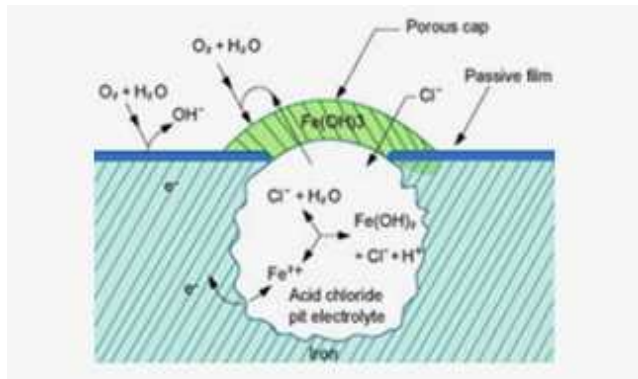


Fig. 2.3 Pitting Corrosion

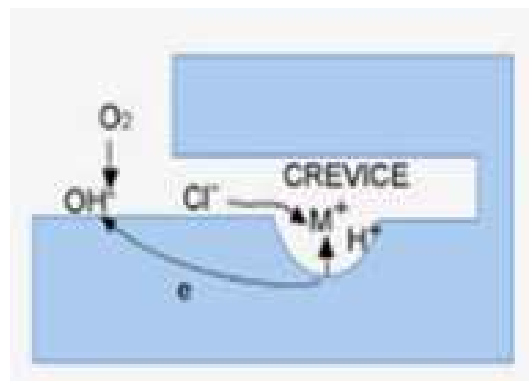


Fig. 2.4 Crevice Corrosion

## 4. 부동태

공업적으로 사용되는 금속재료의 대부분(Fe, Cr, Ni, Ti, Zn, Al, Mg, W, Mo, Zr 등)은 열역학적인 관점에서 산화되려는 경향이 강해 순수한 금속 형태로 존재하기가 어렵다. 그럼에도 불구하고 금속 및 합금의 형태로 활용할 수 있는 것은 그 산화물이 금속 표면에만 얇게 형성되어 재료의 기계적 특성에 영향을 끼치지 않으면서 내부의 금속을 부식 환경으로 부터 보호하기 때문인데, 이때 산화 피막을 부동태 피막(passive film)이라고 하고 이러한 현상을 부동태(passivity)라고 한다. 철강의 부동태 피막 형성조건 및 부식반응 예측은 전위/pH 도표(Pourbaix Diagram)를 보고 알 수 있다. 포베 도표는 평형상태에서 발생하는 반응들과 그 반응 결과 생성되는 생성물질들을 보여준다. 포베 도표를 통해서 어떤 특정한 전위와 pH에서 존재 가능한 안정상이 어떤 상인가를 알 수 있다. 철의 포베 도표는 Fig. 2.5과 같다. 철강의 부동태 상태에서의 분극 거동은 크게 3가지로 분류 된다. 부동태 전류밀도와 부식전류밀도가 다른 경우(Fig. 2.6), 부동태 전류밀도와 부식전류밀도가 같은 경우(Fig. 2.7), 재부동태화가 되는 경우가 있다(Fig. 2.8).

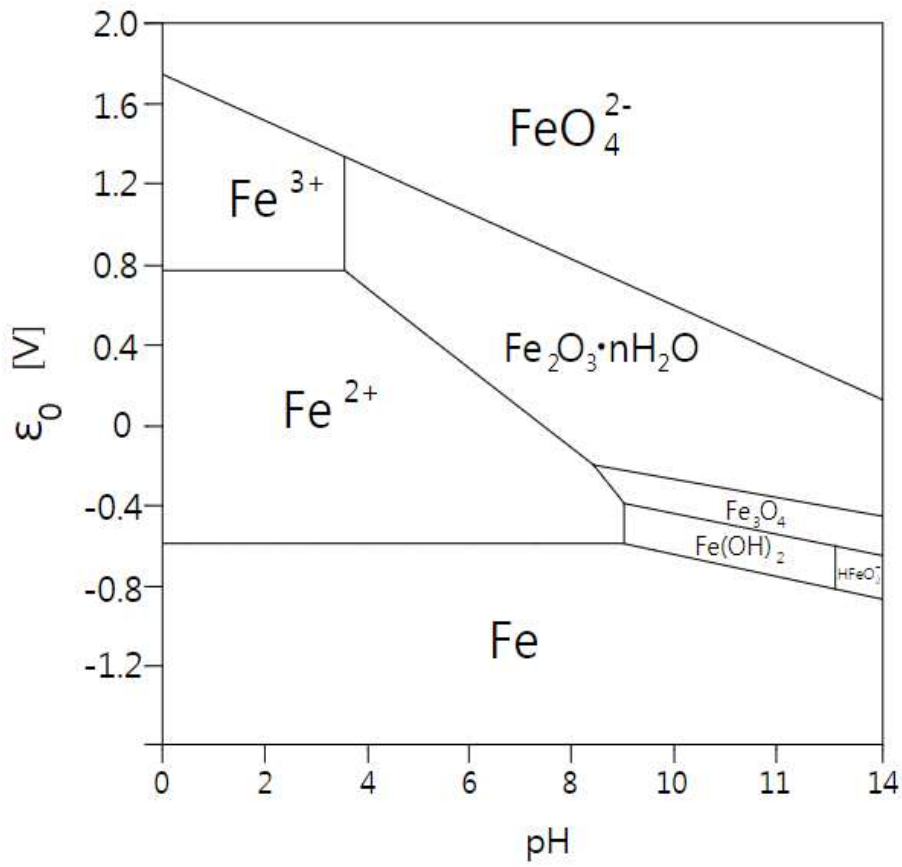


Fig. 2.5 Fe Pourbaix Diagram

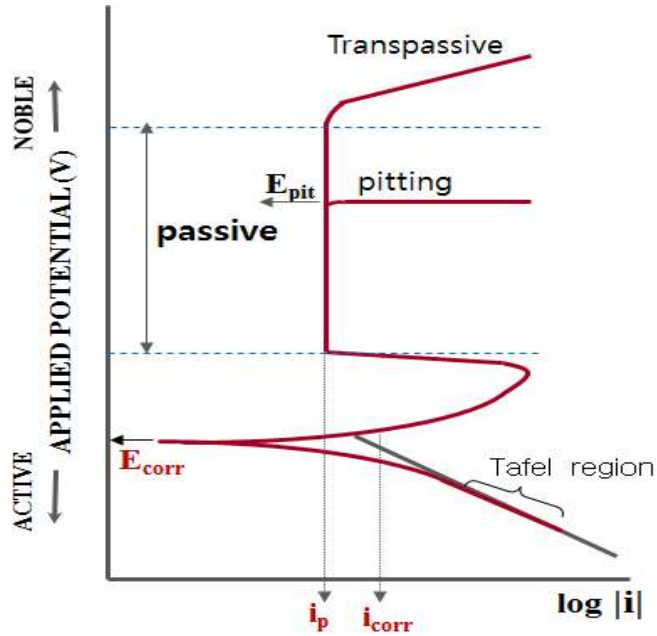


Fig. 2.6 Polarization curves when the passive corrosion rate and the corrosion rate are different

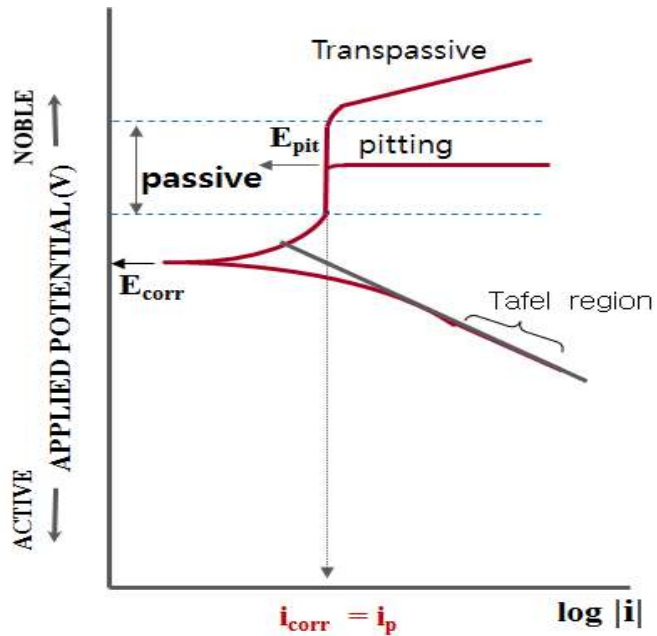


Fig. 2.7 Polarization curves when the passive corrosion rate and the corrosion rate are same



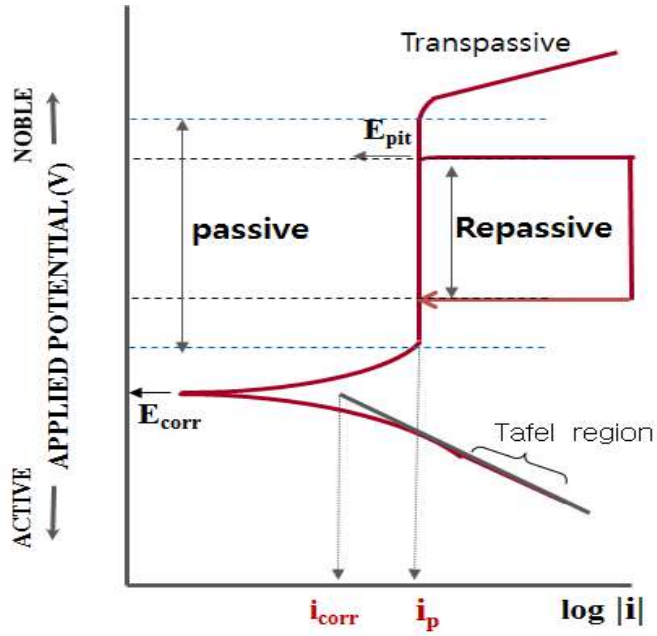


Fig. 2.8 Polarization curves when re-passivated

## 5. 콘크리트 부식의 메커니즘

일반적으로 콘크리트의 공극 중 수분은 포화수산화칼슘 용액과 약간의 수산화나트륨과 수산화칼륨을 포함하는 용액으로서 존재하며, 세공용액의 pH는 12 ~ 13.5 정도로 콘크리트 철근은 일반적으로 그 자체에 의해서 방식된다. 또한 강알칼리성 환경에서 철근은 표면에 부동태 피막이라고 하는 20~60Å 두께의 수산화물( $-\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )로 이루어진 얇은 산화피막을 형성하여 철근을 부식 환경에서 보호한다. 다시 말하면, 콘크리트 중의 철근이 콘크리트에 의해서 보호되는 것은 내부가 철근의 부동태화를 촉진하는 고알칼리성 환경이고 콘크리트가 철근의 부식에 필요한 산소와 물의 침입에 대해서 물리적 장벽으로 작용하기 때문이다.

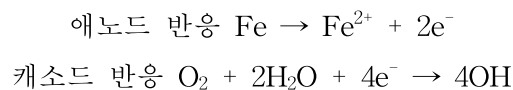
그러나 콘크리트에는 미세균열이 생기기도 하고, 알칼리성분의 용출과 탄산화에 따라 콘크리트의 알칼리도가 저하하여 중성화하기도 하고 수분이나 부식성물질이 침입하기도 한다. 그러므로 가혹한 사용 환경의 경우는 내부의 철근이 심히 부식될 수 있고 이에 의해서 그 구조물의 수명이 급격히 단축될 수 있다. 이와 같은 이유에서 철근콘크리트의 콘크리트는 구조물의 내구성 및 수명연장을 위한 방식재료로 매우 중요하다.

콘크리트에는 경화촉진제나 동결방지제로서 염화칼슘( $\text{CaCl}_2$ )을 시멘트량의 1~2% 정도 첨가하는 예가 많다. 철근콘크리트에 첨가한 염화칼슘은 철근의 부식에 관여한다고 하나 일반철근콘크리트에 대해서는 거의 문제가 없다고 한다. 그러나 PS콘크리트(prestressed concrete)의 경우는 단면적이 적은 고장력강을 철근으로 사용하므로 약간만 부식 되도 안전성에 크게 영향을 주고 응력균열부식의 문제까지도 있기 때문에 염화칼슘의 첨가를 엄격히 제한하거나 금지하고 있다. 염화물이온은 철근 표면의 부동태 피막을 파괴하거나 부동태피막 생성을 억제하여 철근의 부식 저항성에 악영향을 준다. 모래의 염분( $\text{NaCl}$ ) 함량은 일반콘크리트 구조물에 대해서 0.1% 미만, PS콘크리트 구조물에 대해서는 0.04 % 미만으로 규정하고 있다. 일반적으로 바다모래에는 약 0.3 %의 염분이 부착되어 있으므로 이것을 콘크리트의 골재로 사용하려 한다면 충분히 수세해서 사용해야한다.

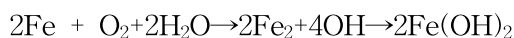
강알칼리성 환경에서 철근은 표면에 부동태피막(수산화화물( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ))이라고 하는 얇은 산화피막을 형성하여 철근의 부식 작용을 보호한다. 따라서 적정한 시공이 된 균열이 없는 밀실한 철근콘크리트 구조물에서는 부식 문제가 거의 없다. 그

러나 알칼리성분의 용출과 탄산화에 따른 콘크리트의 알칼리도가 저하하거나 혹은 콘크리트 속에 어떤 종류의 유해한 성분이 혼입되면 철근은 활성화 상태로 되어 부식하기 쉽다. 철근의 부동태를 파괴하는 유해한 성분에는 할로젠 이온(Cl, Br, I), 황산이온(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 또는 황화물(S<sup>2-</sup>) 등의 음이온이 있다. 이들 중 염화물 이온은 그 작용이 가장 강하고 더구나 콘크리트 속에 침입되는 경우가 많으므로 콘크리트 속의 철근부식에 대한 가장 유해한 이온이다. 염화물 이온은 부동태피막의 흡집에 흡착하여 피막을 국부적으로 파괴하므로 철근 표면에 공식을 일으키는 원인이 된다. 부동태는 특수한 환경에서 어떤 금속 또는 합금의 화학 반응성이 손실되는 것과 관련이 있는 현상이다. 부동태현상은 구조용 금속재료의 유용한 내식성의 바탕이 되고 있다.

활성화 상태에 있는 철근은 물과 용존 산소의 작용으로 부식을 일으킨다. 이때 철근 표면에는 철이 이온화 하는 애노드(anode) 반응(산화반응)과 산소가 환원하는 캐소드(cathode)반응 (환원반응)이 같이 진행하여 부식전지가 형성된다.



부식의 전체반응은 두 반응이 조합 된 반응이 되어 다음 식과 같이 수산화 제1철 Fe(OH)<sub>2</sub>이 철 표면에 석출된다.



이 화합물은 용존산소에 의해 산화하고, 수산화 제2철 Fe(OH)<sub>3</sub>이 된다. 계속하여 이 화합물은 물을 잃어 수화산화물 FeOOH 또는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(붉은녹)이 되고, 또 일부는 산화가 더 진행되어 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(검은녹)가 철근 표면에 녹층을 형성한다. 철의 녹층은 다공질이므로 그 층이 두껍게 생성하더라도 부식을 억제하는 효과가 적고, 바깥에 있는 철근 표면에서는 부식이 끊임없이 진행된다. 또 녹은 철보다 약 2.5배의 체적을 차지하므로 그 팽창 압이 콘크리트균열과 박리를 일으켜 부식의 진행을 더욱 촉진시키는 결과를 초래한다(Fig. 2.9).

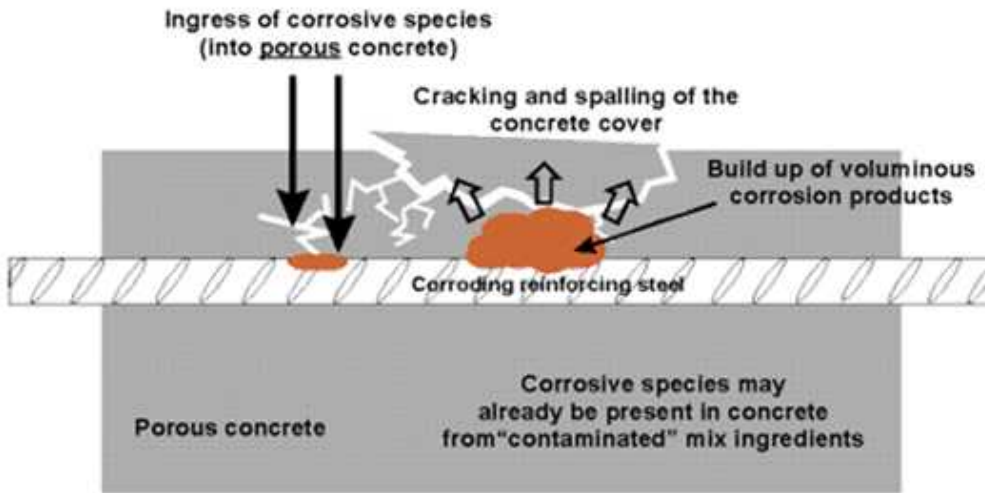


Fig. 2.9 Corrosion Mechanism of Concrete steel

## 제 4절 반응표면 분석법<sup>[43-44]</sup>

### 1. 실험계획법

실험계획법(Design of Experiments 이후 DOE)은 제품의 특성에 영향을 미치는 여러 가지 인자를 선정하고 이들의 관계를 알아보기 위한 실험을 실시하여 제품의 최적 조건을 경제적으로 찾아내는 기법이다.

실험계획법이란 실험에 대한 계획을 의미하는 것으로, 해결하고자 하는 문제에 대해 실험을 어떻게 실시하고, 데이터를 어떻게 얻으며, 어떠한 통계 방법으로 분석하면 최소의 실험횟수로 최대의 정보를 얻을 수 있는가를 계획하는 것이라고 정의한다.

실험계획법은 최고의 실험으로 최대의 효과를 얻는 방법이다. 이를 위해선 몇 가지 중요한 사항이 있다. 실험목적의 명확화, 특성치의 선정, 인자와 수준 수, 실험계획 방법 결정, 데이터의 해석, 정확한 실험이 있다.

반응표면분석법(Response Surface Methodology)은 분산분석이나 요인배치 실험 등을 통하여 최적 조건을 찾고자 할 때, 최적 조건 주위에서 입력변수  $x_1, \dots, x_n$ 가 결과  $y$ 값과 어떤 관계식을 갖고 있는지 분석해 주는 방법이다. 반응변수에 곡률이 존재할 때 반응표면 분석법을 이용한다. 반응표면분석법은 최적 반응값에 근사하도록 설계할 수 있다.

반응표면 분석법은 최적치라고 추정되는 값 주위에서 입력변수와 반응값과의 관계가 구해지면 이를 그림으로 보다 명확하게 표현하여 최적값으로 추정되는 점 주위에서 변화를 쉽게 볼 수 있어 새로운 최적점을 구할 수 있으면서, 실험요인 수준을 가장 좋게 또는 원하는 반응값이 되도록 조절할 수 있다.

반응표면분석법에는 중심합성법, Box-Behnken법, 면중심 중심합성법, 다중반응 최적법이 있다.

중심합성법은 반응표면 분석법에서 가장 일반적으로 사용하는 방법이다. 중심합성법은 효율적으로 1차, 2차항을 추정하고자 할 때, 요인 배치 실험 후에 추가 실험하여 곡률 반응변수를 모델화 할 때 많이 사용한다. 주로 설정된 요인들이 관심반응 값에 어떤 영향을 미치는지 알고자 할 경우, 공정조건을 만족시키는 요인들을 찾고자 할 경우, 반응 값을 최적화시키기 위하여 요인들을 설정할 경우에 활용된

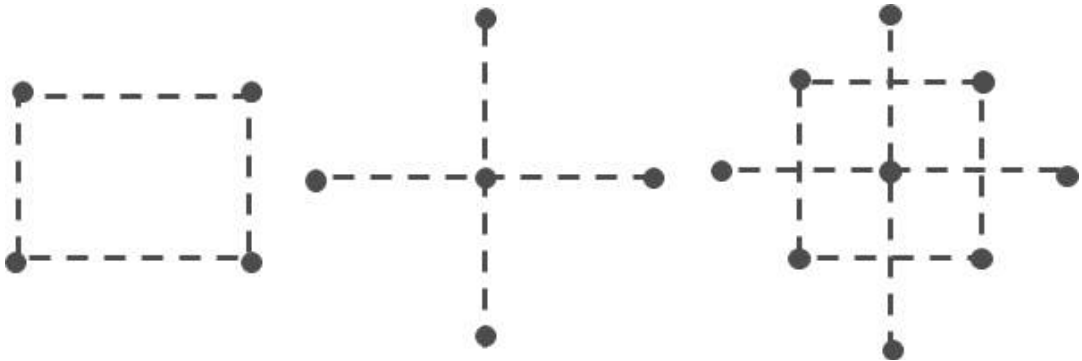
다. 중심합성법에서는 중심점의 수는 제한 없이 하나 이상이 되면 되나, 축점의 수는  $2k$ 가 된다. 독립변수의 수  $k$ 와 중심점의 수  $n_0$ 에 따라서  $a$ 값은 임의로 정하여 설계한다. 중심합성법의 요인 설계 점은  $2k, 2k^{-1}$ 개로, 여기서  $k$ 는 요인의 개수이며, 축점, 요인점, 중심점의 3가지 부류로 이루어져 있다(Fig. 2.10). 2차 회귀분석 식(2)을 이용하여 어떤 인자가 가장 영향을 크게 미치는지를 알 수 있다. 독립변수의 수가  $k$ 인 2차 회귀모형은

$$\begin{aligned}
 &\text{경} \quad \quad \quad \text{같} \quad \quad \quad \text{같} \\
 &\quad \quad \quad \text{경} \quad \text{경} \quad \text{경} \quad \text{경} \leq \text{같} \quad \text{경} \quad \text{경} \quad \text{같} \quad \in \in \sim \\
 & \hspace{12em} (2)
 \end{aligned}$$

의 식을 갖는다.

박스-벤켄법은 반응표면설계의 일종이다. 박스-벤켄법은 1차, 2차항을 효율적으로 추정 할 때, 모든 요인들이 동시에 낮은 수준 또는 높은 수준이 아니라는 것을 확신할 때, 모든 실험이 안정화된 공정 영역에서 이루어진다고 확신할 때 활용한다. 박스-벤켄은 요인 배치 실험에서 축점을 갖지 않는다. (Fig. 2.11)

박스-벤켄법은 실험횟수가 적기 때문에, 요인 수가 같은 경우 중심합성설계보다 실험 비용이 저렴하다. 중심합성법의 축점은 면 밖의 점들이다. 하지만 어떤 실험에서는 2수준에서 낮은 수준과 높은 수준을 벗어 날 수 없는 조건이 있는 문제는 중심합성법의 축점을 실험할 수 없다. 면중심 중심합성법은 축점을 면의 중심으로 하는 실험이다. 면중심 중심합성법은 중요한 요인이 제약조건이 있을 때, 그 요인을 사용하여 최적 조건을 찾는 경우에 사용한다.



요인점들은  $(\pm 1, \pm 1)$

축점들은  
 $(+1,0)(-1,0)(0,+1)(0,-1)$

Cube+축점+중심점이다.  
 중심점은  $(0,0)$

**Fig. 2.10 Representation of central composite design**

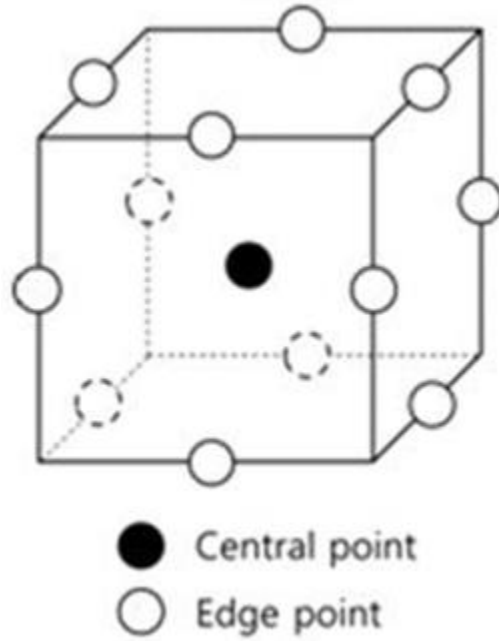


Fig. 2.11 Graphical representation of a Box-Behnken response surface design



## 2. 회귀 분석

회귀분석(regression analysis)은 변수들 사이의 인과관계를 규명하고자 하는 분석 방법이기 때문에 변수의 역할설정이 중요하다.

회귀분석에서 다른 변수에 영향을 주는 원인변수를 독립변수(independent variable) 혹은 설명변수(explanatory variable)라고 하며, 영향을 받는 결과변수를 종속변수(dependent variable) 혹은 반응변수(response variable)라고 한다.

본 연구에서는 독립변수로는 부식억제제들을 적용했고 종속변수에는 부식전위 및 부식속도로 적용시켜 분석하였다. 회귀분석에서는 일반적으로 종속변수는 하나이고 이에 영향을 미치는 독립변수는 여러 인자들로 분석을 많이 하게 된다. 독립변수와 종속변수가 각각 하나일 때는 단순회귀분석(simple regression analysis)이라고 하고 종속변수는 1개이면서 독립변수가 2개 이상일 때는 다중회귀분석(multiple regression analysis)이라고 한다. 회귀분석은 독립변수와 종속변수 사이의 구체적인 수식을 찾아내고, 독립변수로부터 종속변수의 영향을 예측하는 데 그 목적이 있다. 이때 함수식은 단순한 1차 직선식으로 나타날 수도 있고 2차식, 3차식, 로그식, 지수식 등 다양한 형태의 곡선식으로 나타날 수도 있다. 먼저 독립변수가 1개이고, 독립변수와 종속변수의 관계가 1차 직선인 경우의 단순선형 회귀분석(simple linear regression analysis)을 통해 일반적인 회귀분석의 개념과 절차를 알아볼 수 있다.

$R^2$ 값은 독립변수가 종속변수에 얼마나 영향을 미치는지를 나타내며 설명력이라고 표현한다. 이 값을 통해 분산분석이 잘 이루어졌는지를 판단할 수 있다. 보통 공학 계열의 통계 분석 경우  $R^2$ 값이 50%이상으로 나와야하며 Bio계열의 경우 90%이상 나와야 분석이 잘 이루어졌다 판단한다.

P값은 통계분석결과의 요인에 대한 오차율(오차항)을 나타낸다. 예를 들어 실험을 100번 반복했을 때 5번이내의 오차율이 있을 때( $P < 0.05$ ) 그 항이 적합하다고 판단한다.

히스토그램, 정규확률도, 잔차 대 적합지, 잔차 대 순서의 네 종류이다(Fig. 2.12). 잔차, 히스토그램 값은 변동 또는 산포, 형상이나 데이터의 비정상 값을 나타낸다. 몇 가지의 막대가 다른 막대에서 벗어나 있으면 해당 인자들을 특이치로 볼 수 있으며, 0을 기준으로 대칭 적으로 그려졌을 때 신뢰성 있는 데이터를 얻을 수 있다. 정규 확률도 에서는 여러 인자들이 직선에 일치할 때 적합성이 높다 판단하고 선

에 일치하지 않는 항들은 적합성이 적다고 판단한다. 잔차 대 적합치가 정확하게 나오려면 0의 양쪽으로 잔차의 패턴이 랜덤으로 나타나야 한다. 잔차 대 순서는 모든 잔차를 데이터 순서로 표시한 그래프이다. 랜덤하지 않은 오차를 찾는데 유용하며, 양과 음의 상관관계가 있는 것을 예측할 수 있다.

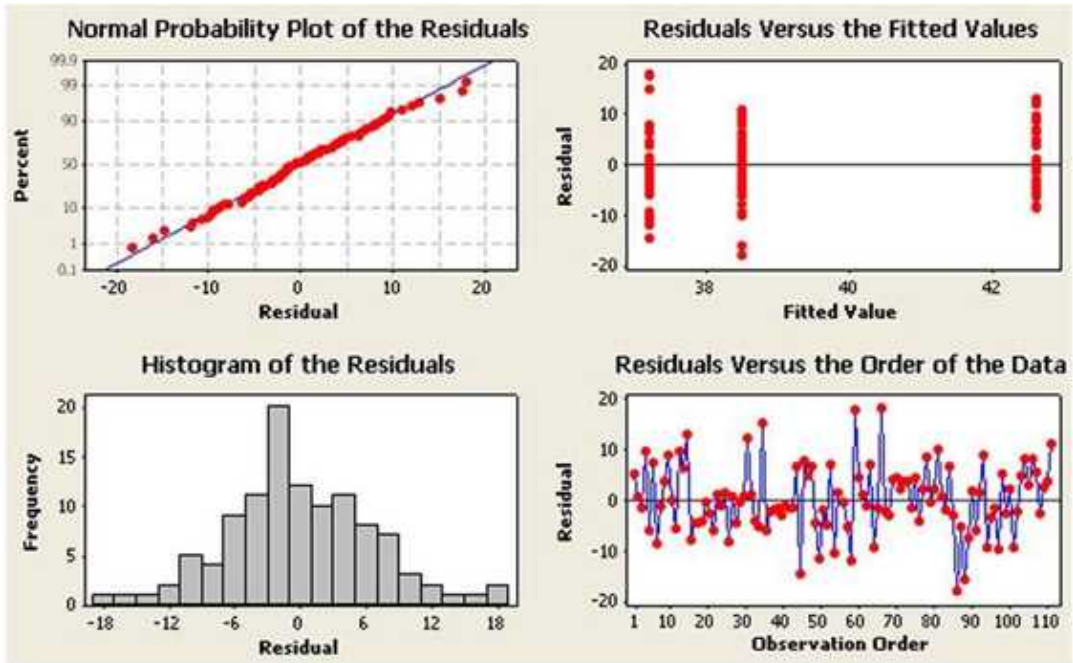


Fig. 2.12 residual graph

### 3. 분산분석

분산분석은 R.A Fisher에 의해 개발된 3개 이상의 모평균에 대한 분석으로, 측정치의 변동을 총 제곱 합(total sum of squares)으로 나타내고 이 총 제곱 합을 실험과 관련된 요인(인자)에 대한 각자의 제곱 합으로 분해한 후, 나머지를 오차변동으로 해석하는 검정법을 말한다. 각 요인(인자)마다 분해한 분산을 오차분산과 비교하여 가장 큰 영향을 주는 요인이 무엇인가를 검정하고 그 결과 유의치가 있으면 요인마다 효과 추정을 실행한다. 따라서 분산분석은 특성치의 변동을 각 요인별로 분해하여 어떤 요인이 특성치에 어느 정도의 영향을 주는지를 파악할 수 있다. 분산분석은 원칙적으로 연속량으로써 측정할 수 있는 특성 값에 대해서 사용되고 그 계량치가 정규분포를 따른다고 가정한다.

주효과도는 분산분석의 일부로 요인들의 효과의 크기를 비교하기 위해 사용된다. 주효과도에서는 설계에서 얻은 실험에 대한 데이터들을 분석한 후의 적합치가 표시되며, 그래프 상의 점은 반응 변수의 평균을 나타내고 전체 평균에는 기준선이 그려진다(Fig. 2.13). 두 가지 유형의 반응을 사용하는 경우, 설계가 균형할 경우 주효과도가 동일하지만 설계가 불균형할 경우 그래프가 서로 다를 수 있다. 불균형 설계일 때는 원시 데이터를 사용하여 중요한 주효과를 식별할 수도 있지만 정확한 결과를 얻기 위해서는 일반적으로 예측 값을 활용해야한다.

상호효과도는 요인들 간의 상호작용이 있는지 없는지를 판단하기 위해 사용된다. 요인의 각 수준과 고정 상수(요인의 수준)의 평균을 표시하며, 요인의 각 수준에 대한 반응 변수 평균과 설계 분석후의 적합치를 나타낸다. 두 요인 간의 상호작용은 두 요인 간의 수준 변화가 서로 다른 경우에 발생한다(Fig. 2.14). 상호효과도를 사용하면 서로 다른 요인 효과의 상대적 영향력을 비교할 수 있다. 한 요인 수준의 반응이 다른 요인 수준에 따라 달라지면 상호작용이 있다고 판단하며, 평행선으로 나타나면 상호작용이 없는 것을 나타낸다. 평행선에서 멀리 떨어질수록 상호작용이 크다고 판단한다.

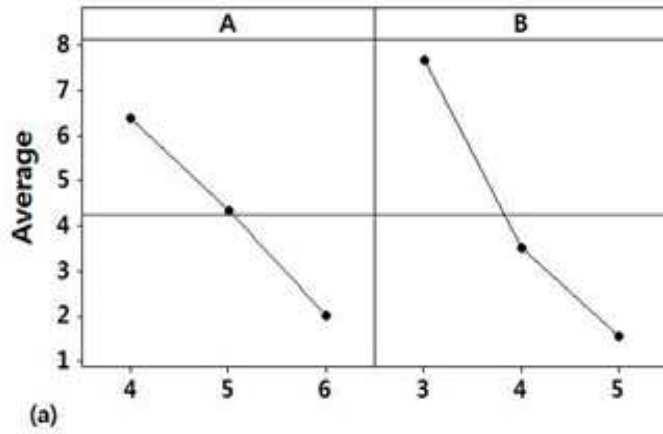


Fig. 2.13 main effect plots

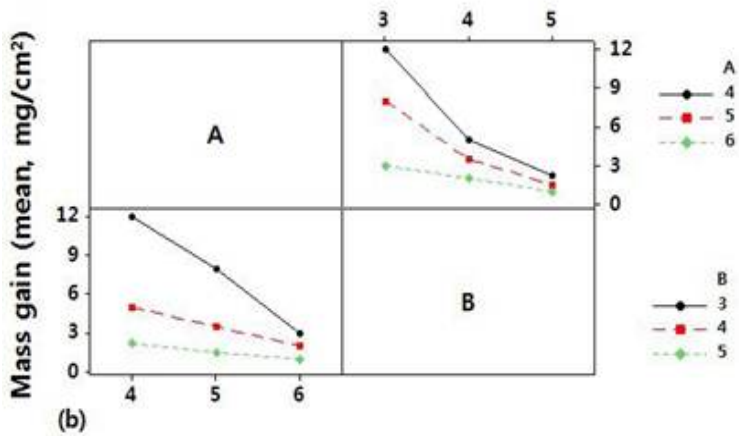


Fig. 2.14 interaction effect plots

## 제 3장 실험 방법

### 제 1 절 전기화학 분석

#### 1. 동전위 분극실험 (potentiodynamic polarization test)

환경부에 명시된 제설제의 성능 평가 - 강제 부식영향 시험방법(EM502-1)의 기준에 따라 KS D 3512로 광택 마무리된 표준 조질의 일반용 강판 (SPCC-SB)을 시료로 하였다(Table 3.1).

시료는 SiC 연마지로 2000grit 까지 연마하였다. 시편의 표면 중 0.05 ~ 0.1cm<sup>2</sup>를 제외한 나머지를 실리콘으로 봉합하였다. 분극 시험을 위해 시편을 작동전극으로 하고 포화칼로멜(SCE) 기준전극과 Pt 대전극을 장착한 3전극 전기화학 셀을 사용하였으며, 탈기를 하지 않은 3wt% 염화칼슘(CaCl<sub>2</sub>) 수용액에 NaNO<sub>2</sub>, (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, TEA, Sugar, urea 를 첨가한 52가지 용액을 전해질로 하였다. 용액온도는 상온(25±1℃)로 하였다. OCP(Open Circuit Potential) 모니터링 시간은 1800s 로 하였고, 전위 스캔은 OCP로부터 0.3 V 낮은 전위에서 시작하여 0.5 mV/s 속도로 전위를 상승시키면서 전류를 측정하였다. 실험 결과로 얻어진 분극 곡선(polarization curve)로부터 부식속도(corrosion rate,  $i_{\text{corr}}$ )와 부식전위(corrosion potential,  $E_{\text{corr}}$ ) 공식전위(pitting potential,  $E_{\text{pit}}$ )를 조사하였다.

**Table 3.1 시료의 조성**

종류의 기호	C	Mn	P	S
SPCC	0.15 이하	0.6 이하	0.05 이하	0.05 이하

## 2. 반응표면분석법 (RSM)

본 연구에서는 통계프로그램(Minitab)을 이용하여 반응 표면분석법 중 면중심 중심합성법(CCD, central composite design)을 사용했다. 면중심 중심합성법은 설정된 요인들이 관심 반응값에 어떤 영향을 미치는지 알고자 할 경우, 공정조건을 만족시키는 요인들을 찾고자 할 경우, 반응값을 최적화시키기 위하여 요인들을 설정 할 경우에 사용된다. 본 연구에서는 5가지의 부식억제제의 농도를 0~50ppm  $\text{NaNO}_2$ , 0~200ppm  $(\text{NaPO}_3)_6$ , 0~2000ppm TEA, 0~3000ppm Sugar, 0~200ppm Urea 농도 범위에서 면중심 중심합성법을 통해 설계하였다(Table 3.2). Table 3.2의 조성을 가진 용액에서 분극실험을 실시한 결과에 대한 회귀분석을 통해 부식전위와 부식속도에 미치는 부식억제제의 주효과와 상호효과를 분석하였다.



**Table 3.2 실험 용액의 조성**

용액 번호	CaCl <sub>2</sub> (wt%)	NaNO <sub>2</sub> (ppm)	(NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (ppm)	TEA (ppm)	Sugar (ppm)	Urea (ppm)
1	3	25	100	1000	1500	100
2	3	25	100	1000	1500	100
3	3	0	200	2000	0	200
4	3	25	100	2000	1500	100
5	3	50	100	1000	1500	100
6	3	50	0	0	0	200
7	3	25	100	1000	1500	100
8	3	0	0	0	3000	0
9	3	25	0	1000	1500	100
10	3	50	200	0	0	0
11	3	50	0	2000	3000	200
12	3	25	100	1000	0	100
13	3	25	100	1000	1500	100
14	3	0	0	0	0	0
15	3	0	0	2000	0	200
16	3	50	200	2000	0	200
17	3	50	0	0	3000	200
18	3	50	200	2000	0	0
19	3	50	0	2000	3000	0
20	3	50	200	0	3000	0
21	3	25	100	1000	1500	100
22	3	0	200	2000	0	0
23	3	25	100	1000	1500	100
24	3	0	200	0	0	0
25	3	0	200	0	3000	200
26	3	0	200	0	0	200
27	3	0	200	0	3000	0
28	3	0	0	2000	0	0
29	3	50	0	0	0	0
30	3	25	100	1000	3000	100
31	3	25	100	1000	1500	100
32	3	0	100	1000	1500	100
33	3	0	0	0	0	200
34	3	0	0	2000	3000	200
35	3	50	200	2000	3000	200
36	3	25	100	1000	1500	100
37	3	50	0	2000	0	200
38	3	50	200	0	0	200

39	3	25	100	0	1500	100
40	3	25	100	1000	1500	100
41	3	25	100	1000	1500	200
42	3	50	0	0	3000	0
43	3	0	200	2000	3000	0
44	3	0	200	2000	3000	200
45	3	50	200	0	3000	200
46	3	50	0	2000	0	0
47	3	25	200	1000	1500	100
48	3	50	200	2000	3000	0
49	3	0	0	2000	3000	0
50	3	25	100	1000	1500	100
51	3	25	100	1000	1500	0
52	3	0	0	0	3000	200

## 제 4장 결과 및 고찰

### 제 1절 결과

#### 1. 전기화학 분석

Table 2과 같은 조성의 용액에서 동전위 분극시험을 한 결과가 Fig. 2이다. Fig. 2과 같은 분극 곡선 그래프에 Tafel 외삽법을 이용해 부식전위와 전류밀도를 구한 결과 값이 Table 2와 같다. 전반적으로 부동태영역 생성되지 않는다. 부식전위는  $-0.44 \sim -0.74 V_{SCE}$ 로 나타나며 부식속도는  $3.6410^{-5} \sim 1.0810^{-6} A/cm^2$ 으로 나타난다. 부식억제제를 첨가 하지 않은 용액14와 다른 용액들을 비교 했을 때 부식억제제를 넣은 용액들이 더 높은 부식속도를 나타내기도 한다는 것을 알 수 있다. 따라서 부식억제제를 첨가할 때는 그 알이 적절해야 한다.

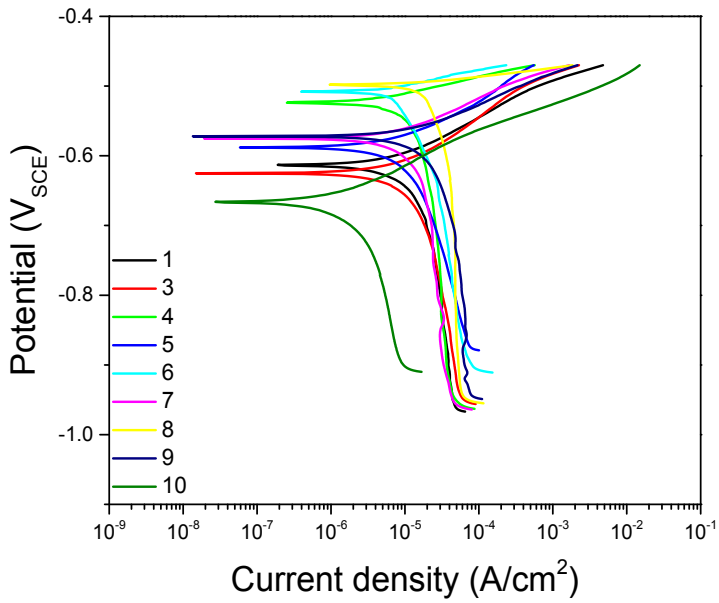


Fig. 4.1 (a) Potentiodynamic polarization curves

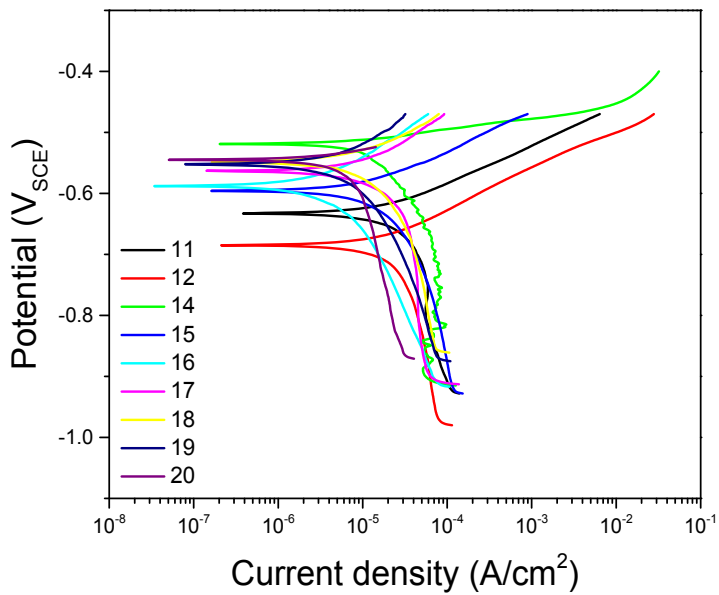


Fig. 4.1 (b) Potentiodynamic polarization curves(continued)

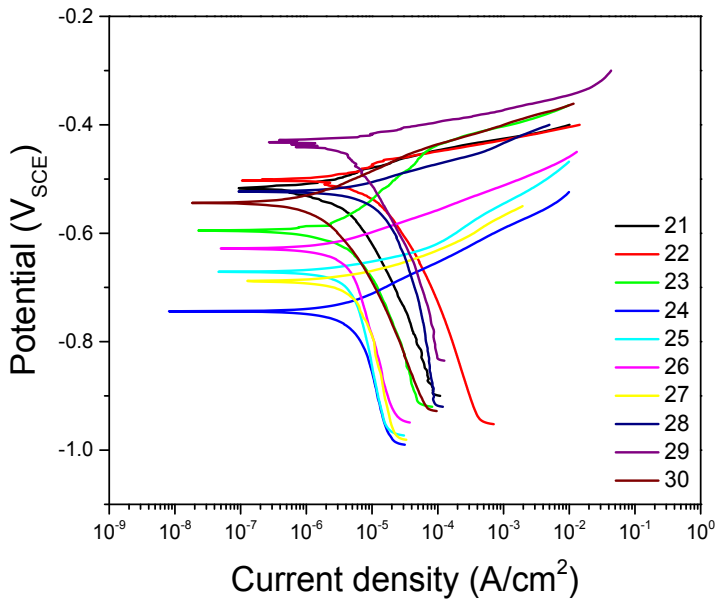


Fig. 4.1 (c) Potentiodynamic polarization curves(continued)

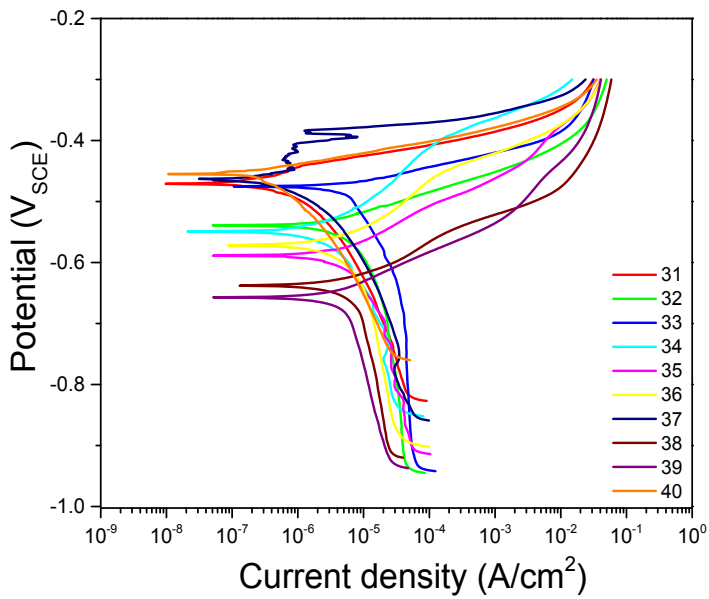


Fig. 4.1 (d) Potentiodynamic polarization curves(continued)

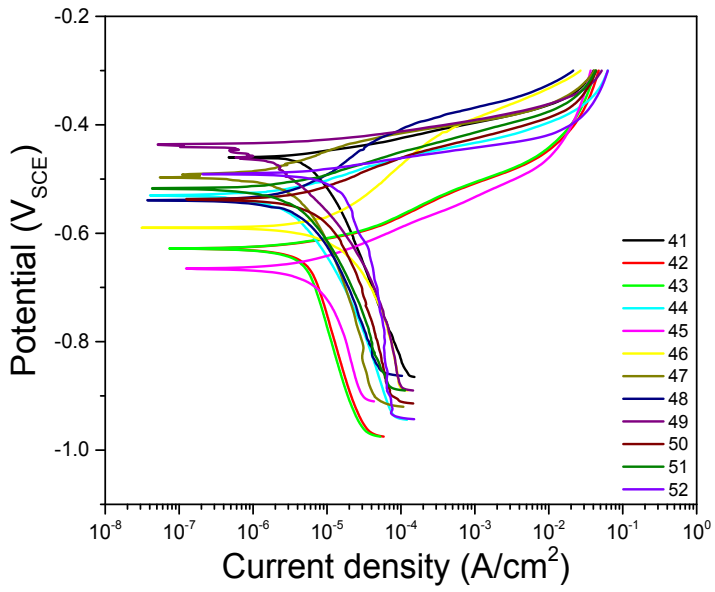


Fig. 4.1 (e) Potentiodynamic polarization curves(continued)

Table 4.1  $E_{\text{corr}}$  and  $i_{\text{corr}}$  of SPCC/S/B steel in  $\text{CaCl}_2$  solution designed by RSM

용액번호	$E_{\text{corr}}$ (V <sub>SCE</sub> )	$I_{\text{corr}}$ (A/cm <sup>2</sup> )	용액번호	$E_{\text{corr}}$ (V <sub>SCE</sub> )	$I_{\text{corr}}$ (A/cm <sup>2</sup> )
1	-0.61	$1.1410^{-5}$	27	-0.68	$5.2710^{-6}$
2	-0.62	$1.1610^{-5}$	28	-0.52	$1.6410^{-5}$
3	-0.62	$1.0110^{-5}$	29	-0.43	$5.0310^{-6}$
4	-0.52	$1.2310^{-5}$	30	-0.54	$2.4910^{-6}$
5	-0.58	$1.0010^{-5}$	31	-0.46	$1.8710^{-6}$
6	-0.5	$1.6010^{-5}$	32	-0.53	$1.1410^{-6}$
7	-0.57	$1.4110^{-5}$	33	-0.47	$1.0210^{-5}$
8	-0.49	$2.9410^{-5}$	34	-0.59	$3.6410^{-5}$
9	-0.57	$1.9010^{-5}$	35	-0.54	$5.5710^{-6}$
10	-0.66	$2.2310^{-5}$	36	-0.57	$7.5410^{-6}$
11	-0.63	$3.0610^{-6}$	37	-0.46	$2.2910^{-6}$
12	-0.68	$2.6010^{-5}$	38	-0.64	$7.9010^{-6}$
13	-0.51	$1.5910^{-6}$	39	-0.65	$5.4610^{-6}$
14	-0.51	$2.1010^{-5}$	40	-0.45	$1.0810^{-6}$
15	-0.59	$2.3410^{-5}$	41	-0.45	$8.5410^{-6}$
16	-0.58	$5.7410^{-6}$	42	-0.63	$5.8110^{-6}$
17	-0.56	$2.6310^{-5}$	43	-0.51	$4.9310^{-6}$
18	-0.54	$1.8010^{-5}$	44	-0.53	$3.6410^{-6}$
19	-0.55	$1.2710^{-5}$	45	-0.66	$8.2010^{-6}$
20	-0.54	$7.7810^{-6}$	46	-0.59	$2.0310^{-5}$
21	-0.51	$3.2110^{-6}$	47	-0.48	$5.1710^{-6}$
22	-0.5	$1.2710^{-5}$	48	-0.54	$6.2710^{-6}$
23	-0.59	$5.0210^{-6}$	49	-0.44	$3.3210^{-6}$
24	-0.74	$5.5010^{-6}$	50	-0.53	$1.1110^{-5}$
25	-0.67	$4.8110^{-6}$	51	-0.51	$5.3010^{-6}$
26	-0.62	$4.0910^{-6}$	52	-0.47	$1.7210^{-5}$

## 2. 반응표면분석법

Table 4.1에 나타난 부식전위와 부식속도 값을 통계소프트웨어를 활용하여 분석한 결과 Fig. 4.6, Fig. 4.7와 Table 4.2, Table 4.3를 얻었다.

$E_{corr}$  값에 대한 회귀분석 결과가 적합하게 이루어졌는지를 Fig. 4.6의 잔차 그래프를 통하여 확인하였다. 정규확률도를 사용하여 잔차가 정규분포로부터 유의하게 벗어났는지를 확인한다. 만약에 잔차가 정규분포라 한다면 인자들은 직선에 근사할 것이다. 이 그래프를 통해서 결과값의 데이터 잔차가 정규분포로부터 유의하게 벗어나지 않았다는 가정을 입증할 수 있다. 잔차의 히스토그램을 사용하여 정규성을 평가할 수 있으나 인자수가 적을 경우 정규확률도를 그래프는 쉽게 해석하기 어렵다.  $E_{corr}$ 의 정규확률도에서 직선을 약간 벗어나 있고 히스토그램에서 잔차의 분포가 균일하지 않은 것을 확인할 수 있다.  $E_{corr}$ 에 대한  $R^2$ 값이 55%로 낮은 수치를 나타내며 2개의 비적합치(Table 4.2)가 있는 것을 확인할 수 있다.  $R^2$ 값은 독립변수가 종속변수에 대해 얼마만큼 영향력을 가지게 되는지를 나타내는 수치로, 통계학적으로  $R^2$ 값이 65%이상 나올 때 분석이 잘 되었다고 가정한다. 이 결과로 보아 분석 결과의 타당성이 낮은 것으로 보인다.

$i_{corr}$ 에 대해서도 잔차 그래프(Fig. 4.7)를 통하여 회귀 모델이 데이터에 잘 맞는 지 확인하였다. 유의한 인자들로 잔차 그래프(Fig. 4.7)를 이용하여 모델의 오차항에 대한 가정들을 확인하였다.

$i_{corr}$ 의  $R^2$ 값이 46.84%로 계산되었으며 비적합치(8,11,12,37)가 있는 것을 확인할 수 있다(Table 4.3).  $i_{corr}$ 의 정규확률도에서는  $E_{corr}$ 보다 더 넓은 잔차 범위에서 경향성을 크게 벗어나는 인자가 발견되며 히스토그램에서도 잔차의 분포가 균일하지 않은 것을 확인할 수 있다. 이 결과로 보아 분석이 잘되지 않았으며 비적합인자가 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 4.6, Fig. 4.7와 Table 4.2, Table 4.3의 결과로 분석이 잘되지 않은 것을 알 수 있고, 비적합치 항들이 있는 것을 알 수 있다. 이 결과로 비적합치 항(8,11,12,20,37)을 제거 후 다시 분석하였다.

비적합치 항을 제거하여 다시 분석한 결과  $E_{corr}$ 에 대한  $R^2$ 값이 55%에서 68.96%로 증가한 것을 알 수 있다. Fig. 4.8를 보면 Fig. 4.6에 비해 인자들이 비교적 선에 일치하며 잔차의 범위가 좁은 것을 알 수 있다. 히스토그램은 0을 기준으로 고르게 분포한 것을 볼 수 있다. 이 결과 비교적 분석이 잘 되었다고 판단할 수 있다.



Table 4.4는 비적합치 항을 제외한 데이터로 회귀 분석을 실시하여 얻어진  $E_{\text{corr}}$  값에 대한 분석표이다. 이 분석 결과에서 오차율이 낮은( $P < 0.05$ ) 값에 해당하는 인자는 선형 항 중  $(\text{NaPO}_3)_6$ 과 제곱 항 중  $(\text{NaPO}_3)_6 * \text{TEA}$ ,  $\text{TEA} * \text{urea}$ 가 해당된다.

비적합치 항을 제외하여 다시 분석한 결과  $i_{\text{corr}}$ 에 대한  $R^2$ 값이 46.84%에서 67.55%로 증가하였다. Fig. 4.9를 보면 Fig. 4.7에 비해 인자들이 선에 거의 일치하였으며 잔차의 범위 역시 많이 감소하였다. 히스토그램 0을 기준으로 고르게 분포한 것을 볼 수 있으며 잔차 범위가 절반 가까이 줄어들었다. 이 결과 비교적 분석이 잘 되었다고 판단된다.

Table 4.5는 비적합치 항을 제외한 후 분석표이다. 이 분석 결과에서 오차율이 낮은 ( $P < 0.05$ ) 값에 해당하는 적합한 인자는 선형 항 중  $(\text{NaPO}_3)_6$ 와 sugar가 2차항 중에 있는  $\text{TEA} * \text{sugar}$ 가 해당된다.

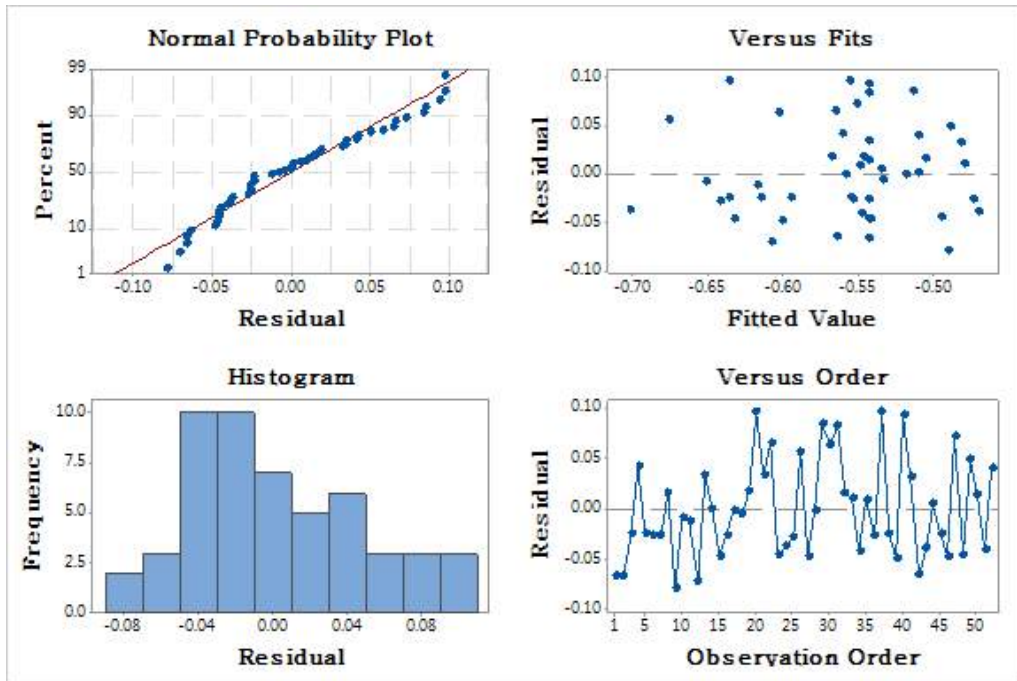


Fig. 4.2 Residual plot for  $E_{corr}$

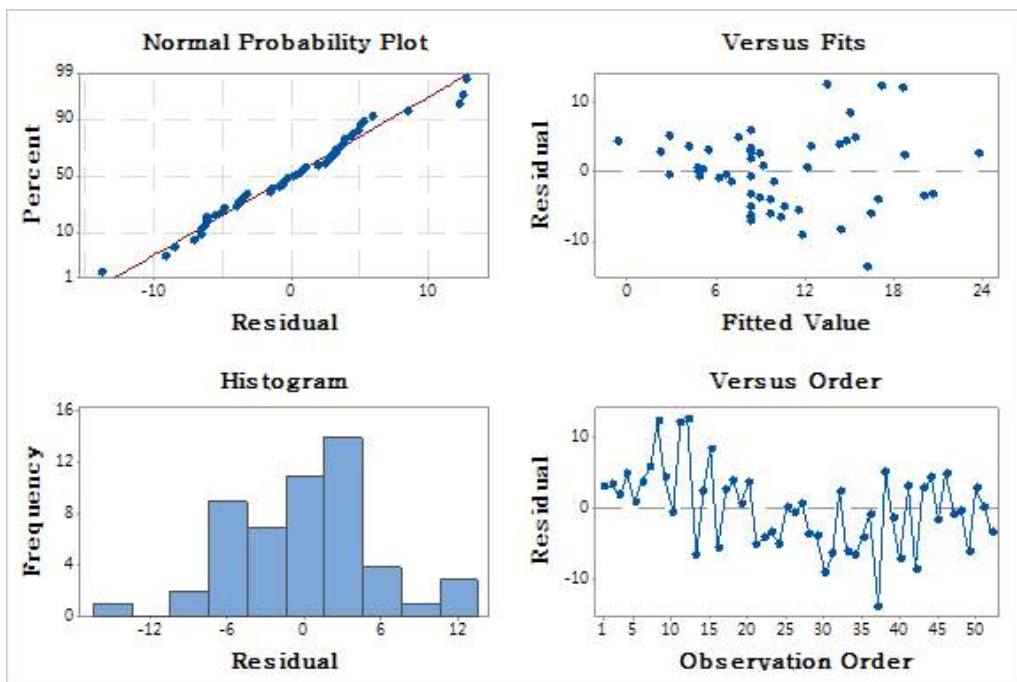


Fig. 4.3 Residual plot for  $i_{corr}$

Table 4.2  $E_{corr}$ 에 대한 비적합치

관측	$E_{corr}$	적합치	잔차	표준화 잔차
20	-0.5400	-0.6370	0.0970	2.19
37	-0.4600	-0.5573	0.0973	2.20

Table 4.3  $i_{corr}$ 에 대한 비적합치

관측	$i_{corr}$	적합치	잔차	표준화 잔차
8	29.40	17.03	12.37	2.44
11	30.60	18.47	12.13	2.39
12	26.00	13.37	12.63	2.44
37	2.29	16.05	-13.76	-2.71

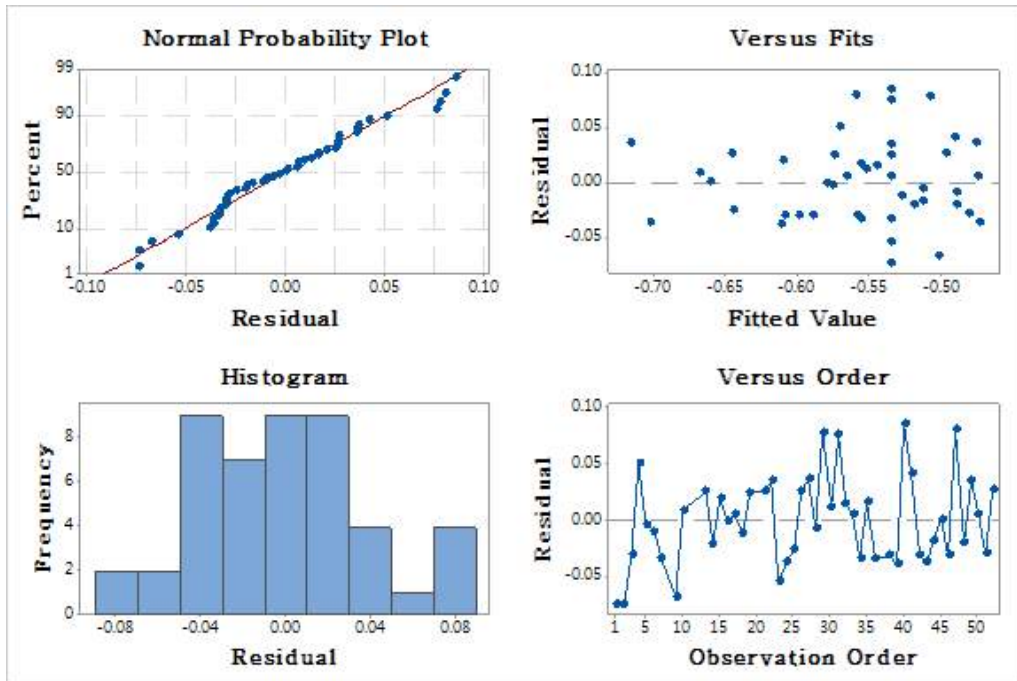


Fig. 4.4 Residual plot for  $E_{corr}$

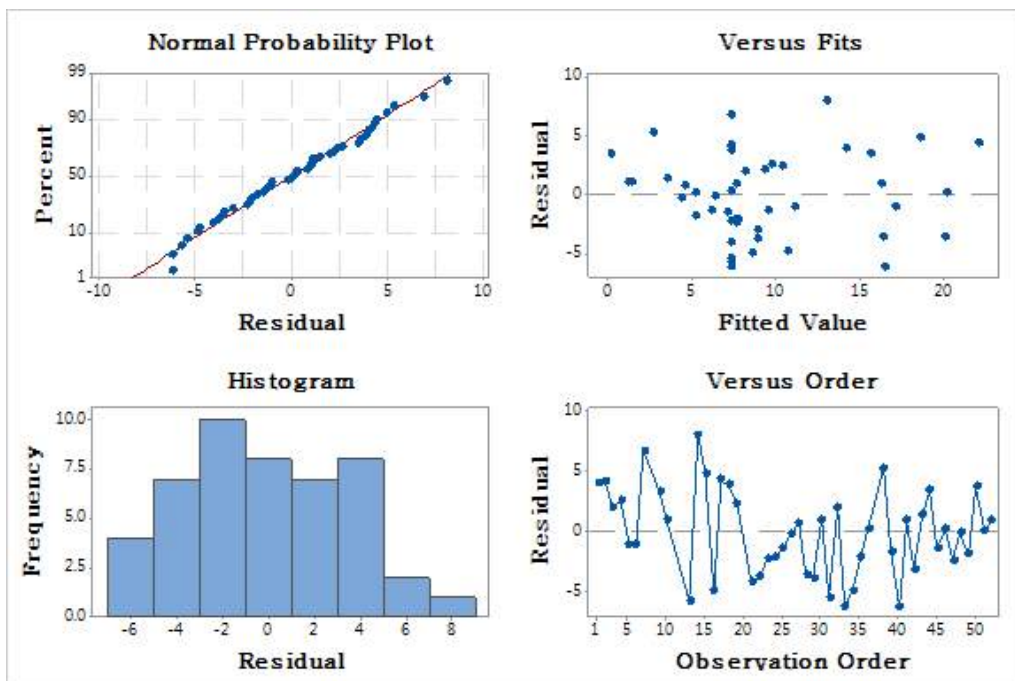


Fig. 4.5 Residual plot for  $i_{corr}$

Table 4.4  $E_{corr}$ 에 대해 추정된 회귀 계수

항	계수	P-값
Constant	-0.5359	0.000
$\text{NaNO}_2$	-0.0154	0.144
$(\text{NaPO}_3)_6$	-0.0292	0.008
TEA	0.0202	0.063
sugar	-0.0035	0.733
urea	-0.0054	0.610
$\text{NaNO}_2 * \text{NaNO}_2$	-0.0255	0.463
$(\text{NaPO}_3)_6 * (\text{NaPO}_3)_6$	0.0045	0.896
TEA*TEA	-0.0555	0.117
sugar*sugar	-0.0134	0.762
urea*urea	0.0495	0.160
$\text{NaNO}_2 * (\text{NaPO}_3)_6$	0.0132	0.233
$\text{NaNO}_2 * \text{TEA}$	-0.0068	0.528
$\text{NaNO}_2 * \text{sugar}$	-0.0134	0.200
$\text{NaNO}_2 * \text{urea}$	0.0007	0.947
$(\text{NaPO}_3)_6 * \text{TEA}$	0.0480	0.000
$(\text{NaPO}_3)_6 * \text{sugar}$	0.0060	0.563
$(\text{NaPO}_3)_6 * \text{urea}$	0.0105	0.334
TEA*sugar	0.0188	0.079
TEA*urea	-0.0278	0.013
sugar*urea	0.0038	0.712

Table 4.5  $i_{\text{corr}}$ 에 대해 추정된 회귀 계수

항	계수	P-값
Constant	7.29	0.000
$\text{NaNO}_2$	0.870	0.356
$(\text{NaPO}_3)_6$	-4.021	0.000
TEA	1.319	0.173
sugar	-1.992	0.038
urea	1.218	0.207
$\text{NaNO}_2 * \text{NaNO}_2$	2.86	0.363
$(\text{NaPO}_3)_6 * (\text{NaPO}_3)_6$	4.25	0.182
TEA*TEA	1.04	0.739
sugar*sugar	-3.90	0.332
urea*urea	-0.92	0.770
$\text{NaNO}_2 * (\text{NaPO}_3)_6$	-0.592	0.550
$\text{NaNO}_2 * \text{TEA}$	1.049	0.285
$\text{NaNO}_2 * \text{sugar}$	1.270	0.181
$\text{NaNO}_2 * \text{urea}$	1.186	0.229
$(\text{NaPO}_3)_6 * \text{TEA}$	0.425	0.662
$(\text{NaPO}_3)_6 * \text{sugar}$	0.500	0.593
$(\text{NaPO}_3)_6 * \text{urea}$	-1.693	0.090
TEA*sugar	-2.441	0.015
TEA*urea	-1.236	0.203
sugar*urea	1.216	0.204

## 제 2절 고찰

### 1. 부식억제제의 주효과와 상호효과

통계분석 중 분산 분석을 이용하여  $\text{NaNO}_2$ ,  $(\text{NaPO}_3)_6$ , TEA, Sugar, Urea의 주효과와 억제제들 간의 상호효과를 조사하였다.

$E_{\text{corr}}$ 의 주효과도를 보면 부식전위에 영향을 미치는 부식억제제는(Table 4.4) P값이 0.05 이하인 인자로  $(\text{NaPO}_3)_6$ 로 나타났다.  $(\text{NaPO}_3)_6$ 는 첨가량이 증가할수록 부식전위를 계속 감소시키는 역할을 한다(Fig. 4.6).

Fig. 4.6의 주효과도를 보면 아질산나트륨(a)은 25ppm 이상 첨가 하면 부식전위를 낮추는 역할을 한다. 헥사메타인산염(b)는 첨가량이 증가할수록 계속 부식전위를 감소시킨다. TEA(c)는 1000 ppm까지는 부식전위를 높여주는 역할을 하지만 그 이상 첨가될 경우 부식전위를 낮추는 역할을 한다. 설탕(d)는 부식전위에 거의 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다. 요소(e)는 100ppm이하로 첨가 시에는 부식 전위를 낮추지만 그 이상 첨가 시에는 부식전위를 높이는 역할을 한다.

$i_{\text{corr}}$ 의 주효과도를 보면 부식속도에 영향을 미치는 부식억제제는(Table 4.5) P값이 0.05 이하인  $(\text{NaPO}_3)_6$ , sugar로 나타났다. 이 결과로  $(\text{NaPO}_3)_6$ , sugar의 첨가량에 따라 부식속도가 많이 변하는 것을 알 수 있다.

Fig. 4.7의 주효과도를 보면 아질산나트륨(a)은 25ppm까지는 부식속도를 낮추는 역할을 하지만 25ppm 이상 첨가 시에는 부식 속도를 높이는 역할을 한다. 헥사메타인산염(b)는 150 ppm까지는 부식 속도를 계속 감소시키는 역할을 하지만 그 이상 첨가 시 부식속도를 다시 증가시키는 추세를 보인다. TEA(c)는 부식속도에 많은 영향을 미치지 못한다. 설탕(d)는 1000ppm 이상 첨가 시에 부식속도를 감소시킨다. 요소(e)는 부식속도에 거의 영향을 미치지 않는다.

부식억제제들의 효과가 입증된 결과를 바탕으로 비교했을 때 아질산염은 양극억제제라서 Fig. 2.1(anodic inhibitor의 원리를 나타낸 분극곡선 개략도)에 나타낸 바와 같이 양극 산화 반응의 Tafel 상수를 증가시키거나 교환 전류밀도를 증가시키기 때문이다. 또한 [3~5] 문헌에 따르면 철의 부동태화를 촉진시켜주며 공식전위를 높여주는 효과를 나타내며 20ppm일 때 최대의 부식억제효과가 나타난다. 문헌과 통계분석 결과를 비교한 결과 주효과도에서 아질산염을 보게 되면 20~25ppm일 때

가 부식전위는 높여주며 부식속도를 제일 늦추는 것을 알 수 있다.

헥사메타인산염의 경우 부식전위를 상승시키며 전류밀도는 감소시켜주며 인산이온들이 금속표면을 스케일링 해주며 부동태피막이 잘 형성되게 도와주는 것으로 알려져 있다[7]. 인산염의 경우 첨가 양이 너무 적거나 많으면 오히려 산화를 촉진시킨다는 예가 있다[6]. 인산염의 주효과도를 보게 되면 150ppm일 때가 부식속도를 최대로 낮추는 것을 알 수 있으며 150ppm보다 적게 들어가거나 많게 들어가게 되면 오히려 부식속도를 빠르게 한다는 것을 알 수 있다.

트리에탄올아민의 경우 흡착억제제로 금속표면에 흡착하여 부동태영역을 증가시켜주며 염화물 이온을 제거해주는 것으로 알려져 있다[9-11]. 첨가농도가 1000ppm 이상 일 때 억제효과가 나타난다. 트리에탄올아민의 주효과도 결과를 보게 되면 1000ppm 첨가 시 부식전위를 제일 효과적으로 높여주는 것으로 보이며 부식속도에는 거의 영향을 주지 않는 것으로 보인다. 1000ppm 이상 첨가 시에는 부식전위를 낮추며 부식속도를 높이는 것을 알 수 있다.

설탕의 경우 금속표면에 흡착하여 부동태피막을 형성시켜 염화물이온의 침입을 방해하는 것으로 알려져 있으며 그 효과는 농도가 높을수록 더욱 높게 나타나는 것으로 알려져 있다[13~15]. 예로 염화물 용액에 꿀을 첨가한 구리합금의 분극실험 결과  $E_{cor}$ 과  $E_{pit}$ 의 범위를 넓히는 다는 연구 결과가 있다[12]. 주효과도 결과 첨가 함량이 증가함에 따라 부식전위는 점점 낮아지나 부식속도는 현저히 낮추는 것을 알 수 있다.

요소의 경우 철의 표면에 흡착하여 부식억제효과를 나타내며 부식전위를 낮추는 효과는 크지 않지만 부식속도를 낮추는 효과가 큰 걸로 알려져 있다[16]. 환경에 친화적이고 그 자체로 제설효과가 있는 것으로 알려져 있다. 50ppm 미만의 첨가 시에는 오히려 산화를 촉진 시키는 것으로 알려져 있다. 2.5%이상 첨가했을 때 부식 억제 효과가 나타나는 것으로 알려져 있다[17]. 주효과도 결과 100ppm 첨가 했을 때 부식전위를 크게 낮추게 되며 부식속도에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 보인다.

상호효과도로부터 각 첨가제가 다른 첨가제의 함량과 상관없이 일정한 효과를 나타내는지, 아니면 다른 첨가제의 함량에 따라 다른 효과를 나타내는지 알 수 있다.

Fig. 4.8의 부식전위 상호효과도를 보면 P값이 0.05 이하인 제곱항 인자들인  $(\text{NaPO}_3)_6$ \*TEA, TEA\*urea가 서로 상호작용을 하는 것을 알 수 있다.



( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub>\*TEA의 효과도를 보면 TEA함량이 0일 때는 ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub>의 함량을 증가시키면  $E_{\text{corr}}$ 가 계속 감소하지만 TEA가 첨가되면  $E_{\text{corr}}$ 가 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 반대로 TEA\*( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub>의 효과도를 보면 ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub>의 함량이 0일 때 TEA 첨가량이 증가함에 따라  $E_{\text{corr}}$ 값이 감소하지만 ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub>를 첨가하게 되면 증가하는 추세를 보인다. 이러한 이유는 헥사메타인산염이 표면을 스케일링 효과를 일으킨 뒤 TEA가 흡착효과가 더 활발하게 일어나게 되서 나타나는 것으로 추정된다.

urea\*TEA의 상호효과도를 보면 TEA의 함량이 0일 때는 urea 함량이 높을수록 부식전위가 높지만 TEA 함량이 높을 때(2000 ppm)일 때는 urea 함량이 증가할수록 부식전위가 낮아지는 것으로 나타났다. 반대로 TEA\*urea의 효과도를 보면 TEA가 부식전위를 증가시키는 효과가 urea를 첨가하지 않은 용액에서 더 크게 나타나는 것을 알 수 있다. 이 결과로 볼 때 urea와 TEA가 상호작용을 하여 서로의 효과를 약화시키는 이유는 urea와 TEA가 둘 다 흡착형 억제제로서 경쟁적으로 표면에 흡착하기 때문으로 생각된다. TEA의 농도가 높으면 urea의 흡착량이 적어져 urea가 효과를 나타내기가 어려워지는 것이다.

반면에 urea\*sugar의 효과도를 보면 첨가량에 상관없이 곡선의 기울기가 거의 일정하다. 이 결과 urea\*sugar는 상호작용을 거의 하지 않는다고 판단할 수 있다. 그 밖에 ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub>\*TEA, TEA\*urea를 빼고 나머지 항들은 urea\*sugar처럼 거의 상호작용을 하지 않는 것으로 보인다.

Fig. 4.9의 부식속도 상호효과도를 보면 P값 0.05 이하인 제곱항 인자들인 TEA\*sugar가 서로 상호작용을 하는 것을 알 수 있다. TEA\*sugar의 효과도를 보면 sugar의 함량에 따라 그래프의 기울기가 바뀌며, sugar의 함량이 0일 때에는 TEA 함량이 높을수록 부식속도가 증가한다. 하지만 sugar의 함량이 1500ppm 일 때는 부식속도에 거의 영향을 끼치지 않고 3000ppm 이상일 때는 부식속도를 감소시키는 역할을 한다. TEA와 sugar가 상호작용을 통해 서로의 효과를 강화하는 이유는 sugar의 농도가 높으면 TEA의 용해도가 낮아져 TEA가 용액 내에 용해되기 보다 금속 표면에 흡착된 상태로 존재하기가 용이해지기 때문인 것으로 추측된다. 반면에  $\text{NaNO}_2$ \*( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub>의 효과도를 보면  $\text{NaNO}_2$ 의 함량이 증가함에 따라 부식속도가 약간 감소했다가 다시 증가하는 추세를 보이게 되는데 이러한 추세는 ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub>의 첨가량과 상관없이 일어나는 것을 볼 수 있다. 이 결과로  $\text{NaNO}_2$ \*( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub>는 상호작용이 없다는 것을 알 수 있으며 나머지 항들도  $\text{NaNO}_2$ \*( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub>과 비슷하게 상호작용이 나타나지 않았다.

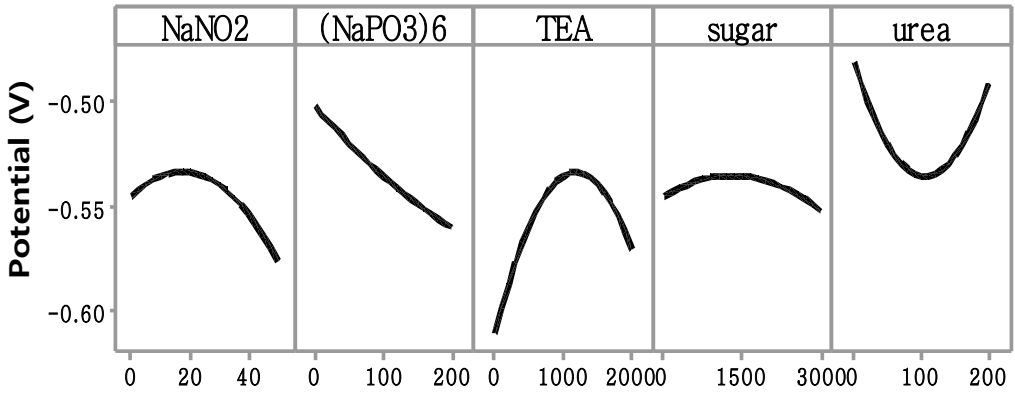


Fig. 4.6 Main effect plot for  $E_{corr}$ : (a)NaNO<sub>2</sub>, (b)(NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, (c)TEA, (d) sugar (e) urea

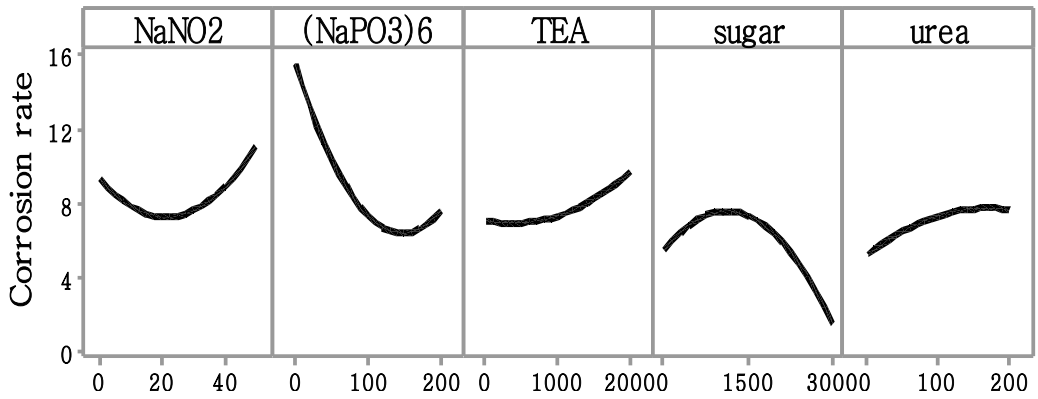


Fig. 4.7 Main effect plot for  $i_{corr}$ : (a)NaNO<sub>2</sub> (b)(NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> (c) TEA (d) sugar (e) urea

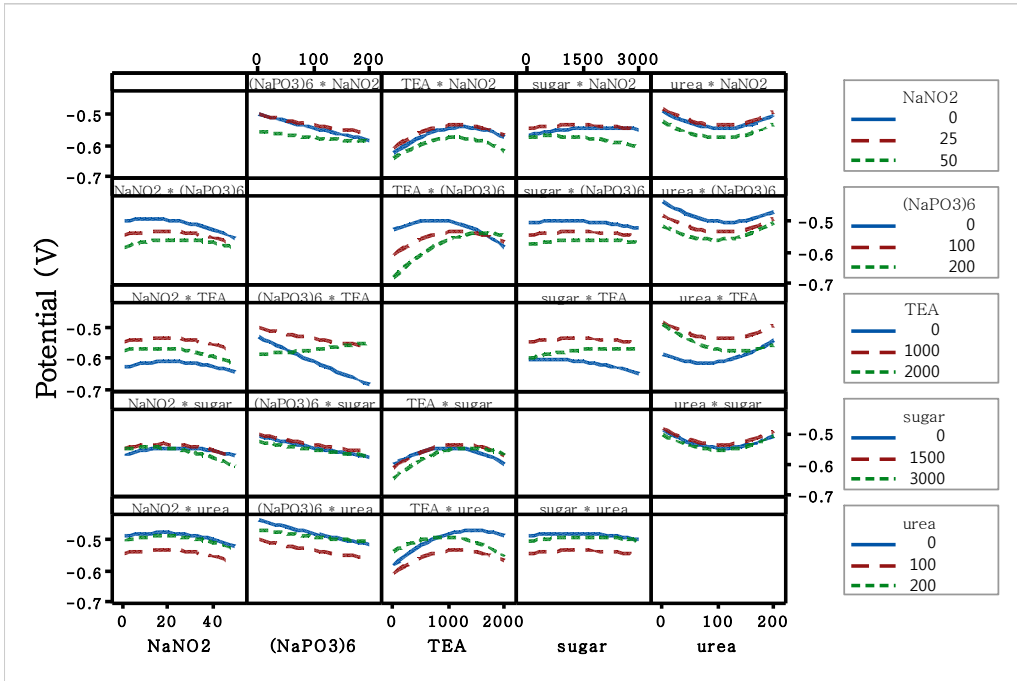


Fig. 4.8 Interaction effect plot  $E_{corr}$

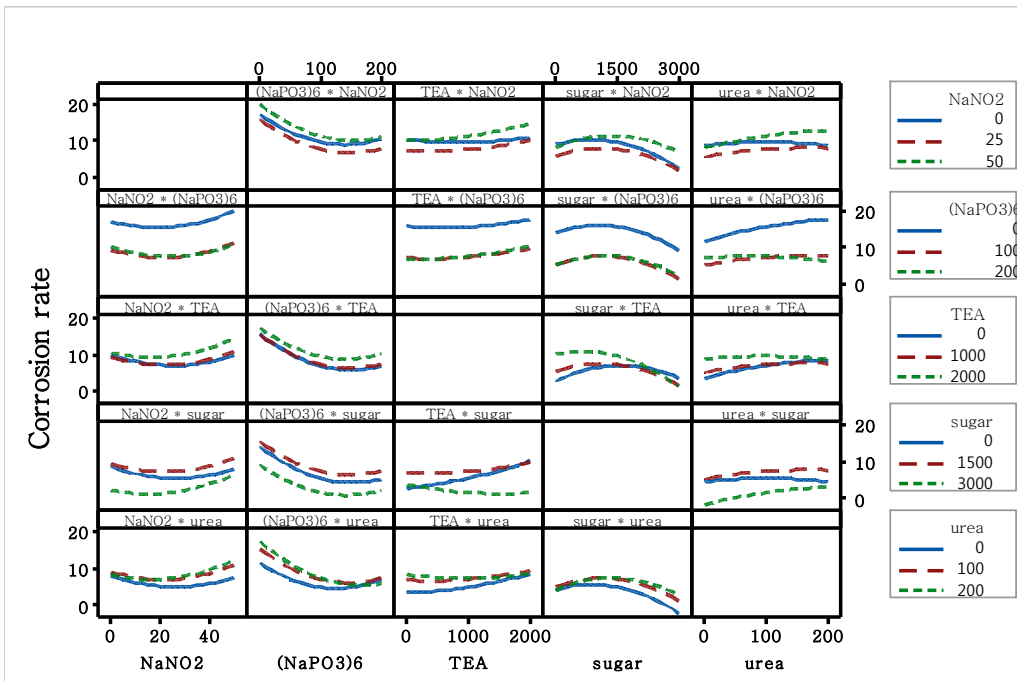


Fig. 4.9 Interaction effect plot  $i_{corr}$

## 2. 최적의 조성

$i_{corr}$ 의 주효과도와 상호효과도를 가지고 부식속도를 최소화하기 위한 조성으로 3wt%의  $\text{CaCl}_2$ 를 기반으로 한 용액에 부식속도의 최소값을 갖는 양으로 아질산염 25ppm, 헥사메타인산염 150ppm, 설탕 3000ppm을 첨가하고 영향력이 적은 urea는 중간 값인 100 ppm을 첨가하고 트리에틸아민은 설탕과 상호효과를 고려해 2000 ppm을 첨가해주었다(M1)(Fig. 14). TEA와 헥사메타인산염, 설탕이 상호작용을 하는지 알아보기 위해 TEA함량을 절반(1000 ppm)으로 한 용액(M2)도 제조하여 비교하였다. 실험 결과, 억제제를 첨가하지 않은 3wt% 염화칼슘용액 보다 M1조성이 약 3000배 낮은 부식속도를 보였다. 그리고 억제제를 첨가하지 않을 때와 다르게 M1, M2용액에서는 0.2V정도 전위가 상승할 때까지 부동태영역이 관찰되었으며 M1용액은 공식 전위가 -1.4V에서 0.5V까지 상승하였고 M2용액은 공식 전위가 -0.2V에서 0.03V까지 상승하였다.

Table 4.6 experimental compositions to find an optimal solution

Sample	CaCl <sub>2</sub>	NaNO <sub>2</sub>	(NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	TEA	Sugar	Urea
M1	3	25	150	2000	3000	100
M2	3	25	150	1000	3000	100
CaCl <sub>2</sub>	3	0	0	0	0	0

(CaCl<sub>2</sub> unit: wt%)  
(inhibitor unit: ppm)

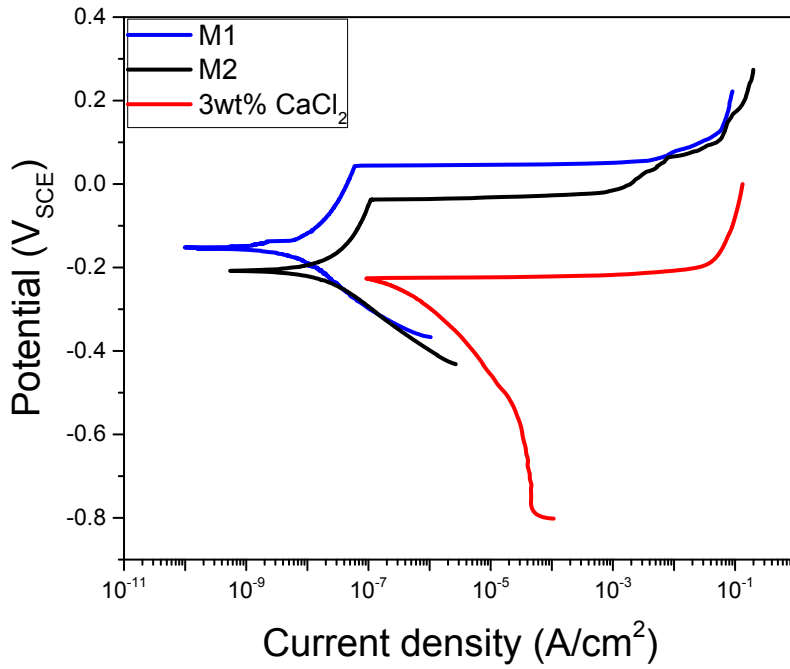


Fig. 4.14 Potentiodynamic polarization curves of SPCC steel in the solutions with compositions listed in Table 4.6

## 제 5장 결 론

본 연구에서는 염화칼슘 제설제를 기반으로 하여 여러 가지 부식억제제를 첨가해 최소한의 억제제 첨가로 최대의 부식성이 우수한 액상제설제를 개발하고자 하였다. 실험을 최소화하면서 최적의 부식 억제 농도를 찾기 위해 실험계획법을 통한 연구를 실시하였다.

$E_{corr}$ 의 주효과도를 보면 P값(0.05%)이내에 들어오는 항인  $(NaPO_3)_6$ 가 첨가량이 증가 할수록 부식전위를 계속 낮춰주는 역할을 하게 된다.  $i_{corr}$ 의 주효과도를 보면 P값(0.05%)이내에 들어오는 항인  $(NaPO_3)_6$ , sugar가 첨가량이 증가함에 따라 부식속도를 감소시키는 역할을 한다.

$(NaPO_3)_6$ \*TEA, TEA\*urea은  $E_{corr}$ 의 영향에 상호작용을 하고 TEA\*sugar는  $i_{corr}$ 의 영향에 서로 상호작용을 한다.

$E_{corr}$ 의 상호효과도에서는 인산염과 TEA가 상호 작용을 하는 것으로 나타났으며 TEA 함량이 0~1000ppm일 때는 부식전위를 감소시키는 역할을 하며 2000ppm일 때 인산염의 함량에 따라 부식전위를 상승시키는 것을 알 수 있다.

$i_{corr}$ 의 상호효과도에서는 TEA와 설탕이 상호 작용을 하는 것으로 보이며 설탕의 함량이 0일 때는 부식속도를 증가시키고 1500ppm일 때는 부식속도에 거의 영향을 미치지 않으며 3000ppm을 첨가 시에는 부식속도를 현저히 감소시키는 것을 알 수 있다. 그 밖에 다른 상호효과도에서는 큰 변화가 나타나지 않았다.

주효과도 결과를 볼 땐 TEA가 부식전위나 부식속도에 안 좋은 영향을 미칠 수도 있지만 인산염과 설탕과 함께 첨가를 해주면 부식성을 우수하게 해주는 것을 알 수 있다.

각 억제제의 주효과와 억제제 간의 상호 작용을 고려해서 만든 M1, M2 조성이 3wt% 염화칼슘 용액보다 공식저항성이 우수하게 나타났다.

M1, M2를 비교했을 때 TEA가 인산염과 설탕과 함께 첨가되면 부식 억제효과를 한다는 것을 알 수 있었다.

연구 결과 부식억제제의 첨가량을 최소화하면서 부식성이 우수한 액상 제설제를 만들었다.

## 참고 문헌

- [1] Public Procurement Service
- [2] Korea Expressway Corporation
- [3] C. Andrade, M. Keddad, X.R. No'voa, M.C. Pe'rez, C.M. Rangel, H. Takenouti, *Electrochimica Acta* 2001 vol. 46 3905 - 3912
- [4] A. Królikowski, J. Kuziak, *Electrochimica Acta* 2011 vol. 56(23) pp. 7845-7853
- [5] Jin-xiaXu, Lin-huaJiang, Wei-lunWang, Li Tang, Li Cui, *Water Science and Engineering* 2013 vol. 6(3) pp 354-363
- [6] 세명테크 (특허출원 제10-2011-0036346) 친환경 고상제설제
- [7] D.E. Abd-El-Khalek, B.A. Abd-El-Nabey, *Desalination* 2013, vol. 311(15) pp. 227-233
- [8] Ji Hae Jeong, *Conservation Science* 2017 Vol. 33(5) pp381-390
- [9] P. Li, J. Y. Lin, K. L. Tan and J. Y. Lee, *Electrochimica Acta* , 1997, vol. 42(4) pp. 605-615
- [10] 주(즐거운미래) (특허출원 10-2010-0069096) 친환경 액상 제설제 조성물
- [11] C.Monticelli, A.Frignani, G.Trabanelli *Cement and Concrete Research*, 2000, vol. 30(4) pp. 635-642
- [12] A. Y. EL-ETRE : *Corrosion Science*, 1998, vol. 40(11), pp.1845-1850
- [13] A. Rajasekar, B. Anandkumar, S. Maruthamuthu, YP. Ting, RK. Rahman : *Appl Microbiol Biotechnol*, 2010, vol. 85(4) pp.1175-88
- [14] A. Rajasekar, S. Maruthamuthu, N. Palaniswamy, A. Rajendran : *Microbiological Research*, 1998, vol. 162(4), pp.355-368
- [15] Cargill, Incorporated, Wayzata, MN (US 7.658,861 B2)  
CORROSION-INHIBITING DEICER COMPOSITION
- [16] F. F. Mozheiko, T. N. Potkina, and I. I. Goncharik: *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2008, Vol. 81(9), pp. 1705-1709
- [17] Shuduan Deng , Xianghong Li , Xiaoguang Xie *Corrosion Science*, 2014, vol. 80 pp. 276 - 289



- [18] B.W. SAMUELS, K. Sotoudeh, R.T. Foley Corrosion 1981 Vol. 37(2) pp. 92
- [19] Minitab 예제 중심의 실험계획법, 이상복, 이레테크 (2014)
- [20] Effects of alloying elements on the hot corrosion resistance of Ni based superalloys, Yun-Sung Wi, chosun university (2016)
- [21] The research of effective chemical deicer, Choi, Hyun-woo, Choi, Jae-yoon, and Ji-yeon Hong, Science Fair 59(1833) (2013)
- [22] 저염해성 친환경 제설제 개발, 김성은, 경기대학교 건설·산업대학원 (2015)
- [23] Electrolyte conditions of Surface Treatment For Electrolytic Copper Foil, yong-seon jeon, chonbuk national university (2015)
- [24] Study of an on-line corrosion rate measurement system for analysis on the corrosion inhibition characteristics, mal-yong park, copyright 2014 korea polytechnic university (2016)
- [25] Hye Sun Kim, Yoon Hyun Hur, Soo ki Kim Conservation Science 2014 Vol. 30(1) pp.1-11
- [26] 천연물질 속의 금속부식 방지제에 대한 탐구, Ryu Han, Park Sunhwa, Lee Sung Yun, Lee Joo Sook, Science Fair 55(1231) (2009)
- [27] Corrosion Inhibitors, V.S. Sastri, JOHN WILEY & SONS (2001)
- [28] Principles and Prevention of Corrosion, Denny A. Jones, Prentice Hall (1996)
- [29] 금속의 부식과 방지개론, G.Wranglen, 형설출판사 (1997)
- [30] Inhibition and Acceleration of Aluminum Corrosion, B.W.SAMUELS, Corrosion, 1981, Vol. 37(2) pp. 92
- [31] Keun-Ho Park J. of Korean Oil Chemists' Soc. 2015 Vol. 32(1) pp 56-61
- [32] Byung-Ho Yoon · Myoung-Ku Lee · Kyoung-Hwa Choi 임산에너지 2022 vol. 21(2) pp.25-33
- [33] Keun-Ho Park J. of the Korean Oil Chemists' Soc. 2010 Vol. 27(3). pp. 361-369
- [34] Characterization of Blended Cement Systems with Highly Concentrated Chlorides Contained Dust, Jong-yoon Na, yousei university (2000)
- [35] Development and Application of environment friendly deicing salt, 양은익,

강릉대학교 (2008)

[36] 철근콘크리트 구조물의 부식과 콘크리트피복의 방식에 대하여, 고재일, 대림산업기술연구소 (2001)

[37] 광역상수도 수요 창출을 위한 시장조사 분석, 한국수자원공사 k-water연구원 (2015)

[38] Experimental Research on Corrosion Protection Systems of Reinforcing Steel for High Durability Concrete, yeong-su jeong, Korea Insitute of Construction & Transportation Technology Evaluation and Planning (1997)

[39] 철근콘크리트 구조물의 부식과 콘크리트피복의 방식에 대하여, 고재일, 대림산업기술연구소 (2001)

[40] Bae Su-Ho, Lee Kwang-Myong, Kim Jee-Sang and Kim Young-Sang, the korean society of civil engineers a, 2007, Vol. 27(5) pp. 771-776.

[41] Effects of shot peening on the corrosion behavior of spring steel, Kyu Hyuk Lee, chosun university (2018)

[42] 부식과 방식의 원리, Denny A.Jones, 동화 기술교역 (1999)

[43] Lars St hle, Svante Wold, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1989, Vol 6(4) pp. 259-272

[44] Raymond H. Myers, Response Surface Methodology, Allyn and Boston (1971)

## 감사의 글

길고도 짧은 석사생활을 마치며 시원섭섭한 마음입니다. 혼자가 아닌 주변의 많은 사람들의 격려와 응원이 있었기에 이 논문을 마칠 수 있었습니다.

학부 때 공부 할 수 있는 환경을 만들어 주신 장우양 교수님 진심으로 감사드립니다. 교수님 덕분에 제가 석사의 길을 생각하게 된 거 같습니다.

항상 격려와 걱정으로 응원해주신 김정석 교수님, 장난스럽게 현실적인 조언해주는 김희수 교수님, 모르는 거 투성이라 엉뚱한 질문 많이 해도 성심성의껏 답변해주신 안태정 교수님 모두 감사드립니다. 장희진 교수님, 부족한 저를 믿어주시고 하고 싶은 연구 할 수 있게 지도해주셔서 정말 감사합니다. 꿈을 쫓아가라는 교수님의 말 한마디로 힘들지만 잘 버티고 이겨낸 거 같습니다. 진심으로 존경합니다.

항상 절 믿어주신 부모님 너무 너무 사랑하고 감사합니다. 이연희 여사님 못난 아들 뒤치다꺼리 하느라 고생 많았어요. 앞으로 더 많이 성장한 아들로 그 믿음 보답하겠습니다. 개구쟁이 늦둥이 동생 영준아 열심히 공부해서 꼭 수의사 되렴. 형은 영준이 믿는다.

표면공학준비실 먼저 졸업한 규혁이형 부족한 후배 때문에 고생 많았어요. 덜렁이 수연아 덕분에 실험실 생활하면서 많이 웃었고 즐겁게 보낸 거 같다. 말은 안했어도 고마워. 태웅아 오춘기 온 거 같은데 정신 차리자. 웅아 우리가! 남이가! 주희's 요즘 많이 힘들지 조금만 더 고생해라 시간은 간다. 막내 혜리 모든 열심히 하는 모습 보기 좋다. 너희들 덕분에 즐겁게 잘 지낸 거 같아 진심으로 고맙다.

그리고 힘들 때 항상 더 힘든 말로 지지해준 명수 고맙다 정신 차리게 해줘서, 20살 때부터 항상 신경써주신 창선이형 정말 감사합니다. 힘들고 지칠 때 마다 같이 여행가주고 술 사주며 조용히 내 얘기 다 들어주는 유범, 라함, 따듯한 말 한마디로 응원해주고 격려해준 지훈 고맙다. 학부부터 석사까지 같이 함께한 혁인이, 승환이, 세명이 덕분에 학교생활 즐거웠다. 누나, 이모, 엄마 같은 점장님 항상 고맙게 생각합니다. 석사생활 동안 항상 내편이 되어 응원해준 혜랑아 미안하고 정말 고마워. 그 밖에도 저를 응원해주시고 격려해주신 모든 분들께 감사하다는 말 전하고 싶습니다.

마지막으로 모두 건강하시고 행복한 일만 가득하시면 좋겠습니다.