

무기질 도료를 이용한 시멘트 경화체의 Cl^- 이온확산과 콘크리트의 내구성 평가

Evaluation of Chloride ions Diffusion on Hardened Cement paste And Durability of Concrete Specimen Using Inorganic Coating Material

김 인 섭^{*} 이 종 규^{**} 추 용 식^{*} 김 병 익^{***} 신 영 훈^{****}
Kim, In Seob Lee, Jong Gyu Chu, Yong Sik Kim, Byung Ik Shin, Yong Hun

ABSTRACT

Chloride diffusion effect of cement paste, freezing and thawing test, carbonation of concrete specimen were carried out using inorganic coating material. According to the chloride ions diffusion test, it is elucidated that permeability and diffusion coefficient of Cl^- ions and apparent coefficient of coated cement paste is smaller than plain cement paste. A durability of coated concrete specimen was enhanced by the experiment result of concrete carbonation and freezing thawing test.

1. 서론

콘크리트는 건축물, 사회간접시설, 산업시설을 구축하는데 사용되는 기본적인 건축재료이나 최근 콘크리트 구조물의 내구성 저하에 대한 우려가 점차 증대되고 있다¹⁾. 콘크리트 내구성 저하의 외적 원인은 기상 작용, 온도의 영향, 마모 전해작용 및 천연 혹은 공업적인 액체나 가스의 침식에 의한 것 등이 있다. 콘크리트 내구성의 주요 요인으로는 동결융해, 중성화에 의한 열화, 알칼리 골재반응, 염해 및 내화학성에 대한 내구성이 있다²⁻³⁾. 이런 요인들로 인해 콘크리트 성능저하의 여러 원인이 된다. 그러므로 콘크리트 구조물의 내구성 저하 방지를 위해 콘크리트 구조물을 보호해 줄 수 있는 표면마감재들이 쓰이고 있다. 표면마감재로는 대부분 무기질 도료가 쓰이고 있는데 이들 도료는 휘발성 유기 화합물을 사용하고 있어 도료의 제조과정 및 도장작업 과정에서 대기오염을 유발하는 치명적인 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 대체하기 위해 콘크리트 구조물과 동일한 성분인 시멘트 화합물을 바인더로 하는 친환경적인 무기질 도료가 사용되고 있다. 구조물 표면을 무기질 도료로 도포하면 내구성과 내수성, 내열성, 내후성 등의 특성으로 콘크리트 구조물을 보호하고 동일재료를 사용하게 됨으로써 기존의 콘크리트 표면과 무기질 도료와의 계면에서 수분이나 알칼리 성분 등에 의해 발생하게 되는 부풀음이나 도막의 탈락현상 등이 나타나지 않아 도막이 반영구적으로 보존될 수 있는 장점이 있다⁴⁾.

본 연구에서는 구조물의 내구성 저하를 유발하는 Cl^- 이온을 이용하여 무기질 도포를 한 시멘트 경화체와 도포하지 않은 경화체의 이온확산현상에 대해 검토를 하고 콘크리트 공시체를 사용하여 내구성의

* 정회원, 요업기술원 세라믹·건재부 연구원

** 정회원, 요업기술원 세라믹·건재부 선임연구원

*** 정회원, 요업기술원 세라믹·건재부 부장

**** 정회원, (주) 디오

주요 원인인 중성화와 동결융해에 대한 실험을 통하여 시멘트 경화체와 콘크리트 공시체에 무기질 도료가 내구성에 미치는 영향을 검토하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시멘트 경화체 이온확산 실험

2.1.1. 시멘트 경화체 제조

본 실험에서 사용한 시멘트는 보통 포틀랜드 시멘트(OPC)를 사용하였고 모래는 주문진 표준사를 사용하였다. OPC의 화학조성을 표 1에 나타내었다. 경화체에 도포한 무기질 도료는 국내 D사에서 생산되는 제품을 사용하였고 무기질 도료의 성분은 콘크리트 구조물과 동일한 성분인 calcium-silicate계의 화합물을 바인더로 사용하고 있다. 시멘트 경화체 제작은 시멘트와 모래의 비율을 1:2.45로 배합하였다. 지름 90mm, 두께 5mm인 원형판에서 다짐 후 항온조에 24시간 지난 후 탈형하여 28일간 수중양생 하였다. 수중양생 후 각 도포방법별로 시멘트 경화체에 도포를 하고 도포 후 28일이 지난 뒤에 이온확산 실험을 진행하였다.

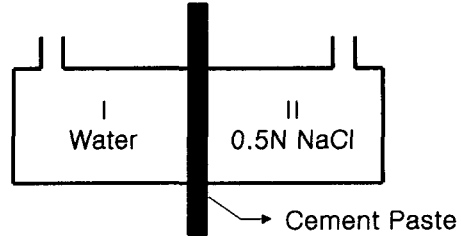


그림 1 이온확산실험 장치

표 1 시멘트의 화학성분

(단위 : %)

화합물	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Ig.loss
OPC	21.5	5.10	61.3	2.85	3.04	1.39	0.96	2.21	0.55

2.1.2. 이온확산실험장치 및 측정

그림 1은 본 실험에서 사용한 이온확산 장치를 나타내었다. 시멘트 경화체를 이온확산 장치 가운데에 장치하고 I 실에는 증류수를, II실에는 0.5N NaCl을 각각 700ml씩 넣은 후 밀봉하여 항온조에 정치 시켜 NaCl 용액에서 경화체를 통하여 증류수쪽으로 투과되는 Cl⁻이온량을 관찰하였다. 일정 시간마다 증류수쪽의 일정한 용액을 취하여 Cl⁻이온량을 측정하였으며, 용액의 양을 항상 일정하게 유지시키기 위하여 취한 양만큼의 증류수를 보충하였다. Cl⁻이온량은 이온크로마토그래피(IC)로 측정하였고⁵⁾, 확산 실험이 끝난 후 시멘트 경화체에 아세톤으로 세척 후 건조하여 SEM을 통하여 표면을 관찰하였으며 또 MIP(Mercury Intrusion Porosimeter)를 사용하여 시멘트 경화체에 대한 기공 분포를 측정하였다⁶⁻⁷⁾.

2.1.3. 투과량과 확산계수

투과량과 확산계수의 계산은 Fick의 제 1법칙을 따른다고 가정한 다음 투과량과 확산계수를 구하였다⁸⁾. 확산실험을 시작하고 t시간 경과 후 n회 용액을 뽑았을 때 Cl⁻이온의 단위 면적당 투과량 Q_{cl}은 다음과 같다.

$$Q_{cl} = \frac{(C_{cl}^n + \frac{\Delta V}{V_{II}} \sum C_{cl}^n) V_{II}}{A} \quad (1)$$

C_{cl}ⁿ : n번째 뽑아낸 용액의 Cl⁻ 이온 농도,

V_{II} : 1실의 용액량(700ml)

ΔV : 뽑아낸 용액량

A : 시편의 면적

시멘트 경화체를 통과한 이온의 확산이 일정 투과속도에 의해 이온의 확산계수는 다음과 같다.

$$D_m = \frac{\Delta Q_{mt}}{\Delta t} \times \frac{L}{\Delta C_m} \quad (2)$$

Q_{mt} : 시간 t 사이에 투과한 m이온의 양
 L : 판의 두께
 ΔC_m : I 측과 II 측의 m이온의 농도차

2.2. 콘크리트 공시체 내구성 실험

표 2. 시멘트 경화체와 콘크리트의 공시체의 무기질 도료방법

2.2.1. 콘크리트 공시체 제조

콘크리트 공시체는 KS F 2403에 있는 방법으로 원형 콘크리트 공시체를 제작하였다. W/C 비율을 53.3%, S/a 비율을 47.4%, 슬럼프는 14cm로 하여 콘크리트 공시체를 제작하였다. 공시체를 항온습실에 24시간동안 정치시킨 후 탈형하여 캡핑작업을 하고 항온조에 28일간 수중양생 하였다. 수중양생 후 콘크리트 공시체를 표 2에 따라 각 방법별로 도포를 하였다.

Sample name	Coating material
C0	Plain
C1	PRIM A*
C2	PRIM B*
C3 [#]	PRIM+COAT**
C4	PRIM+COAT+TOP***

*Prim A, B : 침투성 콘크리트 경화체
 **Coat : 콘크리트 내구성 증진용 코팅제
 ***Top : 콘크리트 표면보호, 도막강화, 내오염성 방저용 코팅제
[#] : 시멘트 경화체 실험에서 사용

2.2.2. 중성화 실험

콘크리트 공시체를 무기질 도료로 도포하여 중성화 및 동결융해실험을 하였다. 중성화실험 방법은 공시체를 절단한 다음 페놀프탈레인 용액을 분무기로 분사하여 착색되지 않은 부분을 측정해서 평균 중성화 깊이를 구하였다⁹⁾. 이 때 조건은 온도 30℃, 습도 60%, CO₂gas 10%로 하여 7일, 14일, 28일, 56일에 걸쳐 실험을 진행하였다.

2.2.3. 동결융해 실험

동결융해실험은 KS F 2456의 규격에 따른 수중급속동결융해시험으로 0Cycle 부터 120Cycle까지 진행하였고, 동탄성 계수의 계산은 KS F 2437 의 5.1.1식을 적용하였다^{10~11)}.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 시멘트 경화체의 Cl⁻이온의 확산과 미세구조

3.1.1. Cl⁻투과량과 확산계수

보통 포틀랜드 시멘트와 모래의 비율을 달리하여 제작한 시멘트 경화체에 대한 시간에 따른 Cl⁻투과량을 그림 2에 나타내었다. 그림 3는 (2)식으로부터 계산한 Cl⁻이온 확산계수를 나타내었다. 모든 경화체에서 시간의 증가에 따라 투과량이 증가하고 있는 반면 확산계수는 초기에 급격히 감소하다가 6일 이후부터 일정하게 진행되고 있다. 이는 수화반응의 지속적인 진행과 더불어 미세구조의 형성에 기인하는 것으로 보인다.

Cl⁻이온 투과량과 이온확산계수에서 도포된 경화체가 도포되지 않은 경화체보다 투과량 및 이온확산계수가 작게 나타나고 있다. 이는 시멘트에서 용출하는 Ca(OH)₂와 무기질 도포의 미립자와 반응하여 표면의 모세관 기공을 감소시키므로 도포하지 않은 경화체보다 Cl⁻이온의 용출이 작게 나타나는 것으로 판단된다^{12~13)}.

3.1.2. 시멘트 경화체의 기공분포 및 구조

그림 4는 이온확산 실험이 끝난 후 MIP로 측정된 기공분포이고 표 3은 기공분포의 평균 크기를 나타

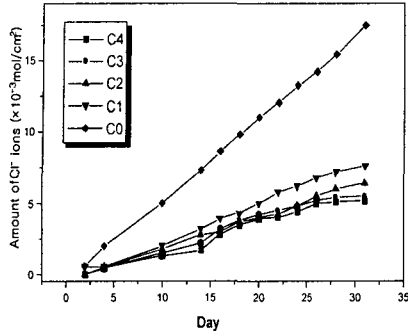


그림 2 Cl⁻ 이온 투과량

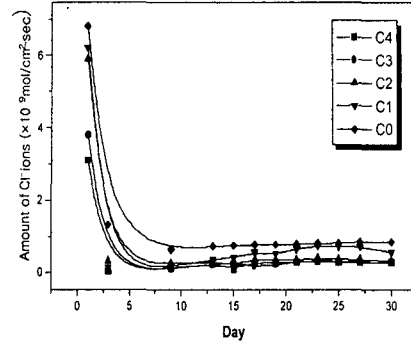


그림 3 Cl⁻ 이온 확산계수

낸 것이다. 대부분 경화체 기공은 3~100nm에서 분포되어 있었다. C0이 큰 기공분포를 나타내고 있고 C4가 가장 작게 기공이 분포되어 있음을 알 수 있다. 이는 무기질 도료의 미립자가 시멘트 입자 사이의 공간으로 분산되어 들어가 치밀한 미세구조를 형성하여 경화체 기공에 영향을 미치는 것으로 보인다. 이는 그림 5의 경화체 결표면의 SEM사진의 결과와도 일치한다. C0의 경우, 다수의 큰 기공이 존재하고 있으나 C1, C2, C3, C4의 경우, 경화체 표면에 기공들이 점점 세밀화 되어 가고 있다. 앞서서도 언급했듯이 도포방법에 따른 도막의 두께의 차이와 도포가 표면기공에 들어가기 때문에 표면의 기공들이 세밀화 되는 것으로 판단된다

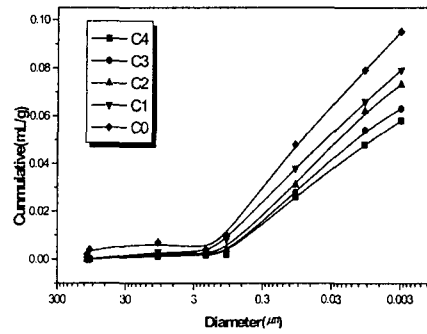


그림 4 이온확산실험 후 시멘트 경화체의 기공분포

3.2. 콘크리트 공시체의 내구성 실험

3.2.1. 중성화 실험

그림 6은 재령별 중성화 깊이를 나타낸 것으로 동일 재령에 있어서 도포를 한 공시체의 중성화 깊이가 작게 나타났다. 도포된 공시체와 도포되지 않은 공시체의 중성화 속도계수의 차이는 무기질 도료가 콘크리트 피복을 보호하여 내부가 치밀해지고 무기질 도료로 도포된 콘크리트 표면의 CO₂와 결합하여 무기질층을 형성하기 때문에 도포하지 않은 콘크리트 공시체 보다

표 3. 시멘트 경화체와 콘크리트 공시체의 무기질 도료방법

Sample name	Average pore diameter (4V/A)
C0	30
C1	24
C2	22
C3	20
C4	18

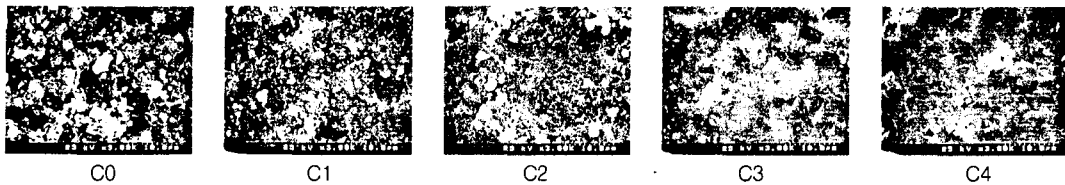


그림 5 이온확산실험 후 시멘트 경화체 결표면의 SEM

중성화가 느리게 진행되고 있다.

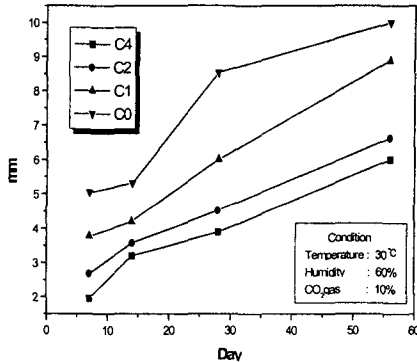


그림 6 콘크리트 공시체의 중성화 깊이

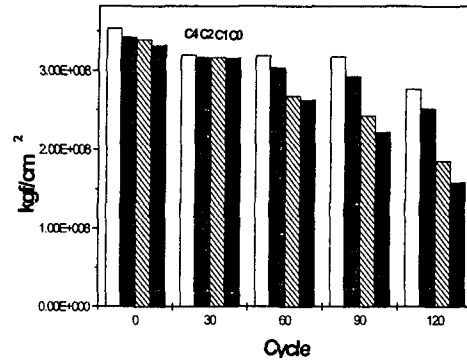


그림 7 동결융해실험에서의 동탄성계수

3.2.2. 동결융해 실험

그림 7은 동결융해 실험에 의한 동탄성계수에 대한 그래프이다. 0Cycle의 경우 시편의 편차가 크게 나타나지 않고 있으나 60Cycle 이후 부터는 도포된 공시체와 도포되지 않은 공시체간의 편차가 나타나고 있었다. 이는 무기질 도료 성분이 calcium-silicate계의 화합물 바인더로 이루어져 있어 콘크리트 표면에 무기질 도료가 정착되어 시간이 지날 수록 일체화된 구조를 형성하고 있다. 따라서 60Cycle 이후 부터는 도포한 공시체가 도포를 하지 않은 공시체보다 탄성계수가 높아지고 있는 것이다. 그러므로 코팅을 한 공시체가 코팅을 하지 않은 시편보다는 동결융해에 대한 저항성이 훨씬 더 효과적으로 나타났다.

4. 결론

무기질 도료를 사용하여 이온확산에 미치는 영향과 콘크리트표면에 대한 내구성 평가에 대해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 보통 포틀랜드 시멘트 경화체에서 Cl^- 이온 농도는 도포된 경화체가 도포되지 않은 경화체보다 Cl^- 투과량이 작게 용출되었다. 도포된 경화체가 모세 기공까지 침투하기 때문에 시멘트 경화체에서 용출하는 $Ca(OH)_2$ 와 반응하여 Cl^- 이온확산에 이용되는 경화체의 모세기공을 감소시켜서 Cl^- 이온 용출을 억제하는 것으로 관찰되었다.
2. MIP와 SEM 관측결과 무기질 도료의 미립자가 시멘트 입자 사이의 공간으로 분산되어 들어가 기공의 구조가 치밀화 되는 것을 알 수 있다.
3. 중성화실험결과 중성화깊이는 도포된 공시체에서 무기질 도료가 콘크리트 피복을 보호하여 내부가 치밀해 지고 무기질 도포를 한 콘크리트 표면이 CO_2 와 결합을 하여 무기질층을 형성하기 때문에 중성화를 느리게 진행되는 것으로 관찰되었다.
4. 동결융해시험에서 도포를 한 공시체 측정결과 도포를 하지 않은 공시체보다 동탄성계수가 높아짐을

알 수 있었다. 따라서 도포된 공시체가 동결융해에 대한 저항성에 더 효과적임을 알 수 있었다.

5. 시멘트 경화체와 콘크리트 공시체에 무기질 도료로 도포하였을 때 도포하지 않은 경화체 및 공시체보다 전체적으로 내구성이 향상됨을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2000년 산업자원부의 청정생산기술사업에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 소승영, 소양섭, "시멘트 페이스트 내의 염화물 고정화에 미치는 플라이 애쉬의 영향", 콘크리트학회 논문집, 제 7권, 6호, pp. 209~215 (1995).
2. Abraham, Thomas J., and Sloan, Richard C., "Analysis and Repair of Cracking in TVA's Fontana Dam Caused by Temperature and Concrete Growth", Proceeding, International Congress on Large Dams, New Delhi, International Committee on Large Dams, Paris, V.2, pp. 1~24 (1979).
3. 정재동, "콘크리트 재료공학", 보성각, pp. 305~306 (2000).
4. 김태현, 김한태, "환경용 세라믹 도료", 세라미스트, 제3권, 제6호, pp. 50~53 (2000)
5. 방완근, 이승현, 김창은, "혼합시멘트 경화체에서의 이온확산에 관한 연구", 한국세라믹학회, Vol 36, No 3, pp. 260~265 (1999).
6. H. F. W Taylor and K. Nohan, "Analytical Study of Pore and Extended Portland Cement Pastes; I, II" J. Ame. Cer. Soc, Vol. 68, pp. 680 (1985).
7. Sidney Diamond, "A Critical Comparison of Mercury Porosimeter and Capillary Condensation Pore Size Distribution of Portland Cement Pastes.", Cem. Con. Res, Vol. 1, pp. 531 (1971).
8. 김남중, 최상훈, "시멘트 경화체에서 Cl^- 이온의 확산과 기공용액의 pH에 대한 각종 혼합재의 영향", 한양대학교, pp. 8~9 (1991).
9. RILEM Draft Recommendation CPC-18, "Measurement of Hardened Concrete Carbonation Depth", Materials and Structures, 21, No. 126, pp. 453~455 (1988)
10. 한국산업규격 KS F 2456, "급속 동결 융해에 대한 콘크리트의 저항 시험 방법", pp. 1~7 (1993)
11. 한국산업규격 KS F 2437, "공명 진동에 의한 콘크리트의 동 탄성계수, 동 전단 탄성계수 및 동 푸아송비의 시험 방법", pp. 1~6 (1993)
12. Hirosh Uchigawa, "Effect of Blending Components on Hydration and Structure Formation.", 8th Inter. Cong. Chem. Cement, Vol. I, pp. 249 (1986)
13. Shiqun Li, D. M. Roy, "Investigation of Relations between Porosity, Pore structure and Cl^- Diffusion of Fly Ash and Blended Cement Pastes." Cem. Conc. Res., Vol. 16, pp. 749 (1986)