

규불화염계 혼화제를 사용한 콘크리트의 수밀성 및 경화특성에 관한 실험적 연구

Experimental study on the watertightness and hardening properties of concrete using fluosilicate salt based chemical admixture

이 정 열* 김 재 온** 한 승 구*** 강 용 식**** 길 배 수***** 남 재 현*****
Lee, Joung Ryol Kim, Jae On Han, Seung Gu Kang, Yong Sik Khil, Bae Su Nam, Jae Hyun

ABSTRACT

In this study, effects of fluosilicate salt based chemical admixture(MZ) on the watertightness and hardening properties of concrete were investigated. Mix proportions for experiment were modulated at 0.55 of water to cement ratio and addition amount of MZ to 2.0% at intervals 0.5%. Compressive strength, porosity and microstructure of hardened concrete cured at several days were executed to evaluate watertightness and hardening properties.

It is ascertained that watertightness and hardening properties of concrete could be improved by an adequate addition of fluosilicate salt based chemical admixture.

1. 서 론

최근 콘크리트에 있어서 조기에 우수한 경화물성과 방수성능을 발휘함을 물론 장기적으로는 동결융해저항성, 중성화, 화학침식 저항성, 염분저항성 등의 우수한 내구성을 부여하기 위해서는 시공단계에서 콘크리트 자체의 수밀성을 확보하는 것이 매우 필요하다는 주장이 강력하게 제기되고 있다.

이를 위해 콘크리트 시공단계에서 감수제, 고유동화제 및 방수제와 같이 수밀성 확보를 위해 다양한 형태의 혼화제가 적용되고 있다. 주로 이들은 동일한 유동성을 확보하여 혼합수량을 감소시키거나 콘크리트 결합부분을 충전하는 물리적 효과에 의해 콘크리트 자체의 수밀성을 확보하고 있다. 한편 수년전부터 국내에서 인산(H_3PO_4) 및 불산(HF)을 제조하는 공정중에 액상형태의 부산물로 회수되는 불화규산(H_2SiF_6)을 이용하여 제조된 규불화염계 화학성분이 콘크리트의 수밀성을 향상시키는 동시에 강도를 증진시키고, 수화열 발생을 억제하여 경화 후 온도응력에 의한 균열을 저감시키는 등 수밀성 및 경화 후 물성에 긍정적인 영향을 준다는 여러 연구가 보고되고 있어 향후 건설용 혼화재료로서 새로운 가능성이 제기되고 있다. 이에 본 연구에서는 국내 T사에서 자체 생산하고 시판되고 있는 규불화염계 혼화제(품명 : 수밀성 무기질 균열저감제, SWP-2, 이하 MZ라고 약함)를 입수하여 이들을 콘크리트에 첨가하였을 때 수밀성 및 경화 특성에 미치는 영향을 실험적으로 검토함으로써 향후 수밀성을 부여하는 콘크리트용 혼화제로서의 활용 가능성을 평가하고자 하였다.

* 정회원, 대전대학교 건축공학과 석사과정

*** 정회원, (주)계룡건설 전무이사

***** 정회원, (주)트라이포드 대표이사

** 정회원, 대전대학교 건축공학과 박사과정

**** 정회원, (주)트라이포드 선임연구원

***** 정회원, 대전대학교 건축공학과 교수

2. 실험

2.1 사용재료 및 배합

본 실험에 사용된 시멘트의 안정성 및 물리적 특성은 표 1과 같고, 콘크리트에 사용된 골재의 특성을 표2에 나타내었다. 본 연구에서 수밀성 및 경화물성을 평가하기 위한 시험 항목은 표3과 같다.

표1 시험항목

구분	W/C (%)	고성능 감수제 (%)	MZ 첨가량 (%)	굳지않은 콘크리트 시험 항목	경화콘크리트 시험항목
MZ00(0%)	55	0.5	C(wt) × 0, 0.5, 1, 1.5, 2	슬럼프 공기량 응결시험	압축강도 SEM, EDX 수은압입법(MIP)
MZ05(0.5%)					
MZ10(1%)					
MZ15(1.5%)					
MZ20(2%)					

표2 시험배합

세골재율 (%)	목표 공기량 (%)	목표슬럼프 (cm)	MZ혼입률 (%)	W(kg)	단위 중량 (kg/m ³)				
					C	S	G	SP제 (kg)	MZ(g)
45	4.5±1.5	15±2	0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0	180	324	789	1001	1.62	0~648

2.2 수밀성 및 경화특성 평가

MZ를 시멘트량 대비 0, 0.5, 1.0, 1.5 및 2.0% 첨가한 fresh 콘크리트의 슬럼프, 공기량, 응결시험은 KS 규격에 따라 평가하였다. 콘크리트의 경화특성으로는 각각의 첨가상태에서 재령 3, 7, 28일에서 압축강도를 통해 평가하였고, 수밀성에 대한 영향은 규불화염이 첨가된 각각의 수화정지 경화시편을 대상으로 조직관찰(SEM), 공극분포 및 공극을 변화(MIP)를 통해 검토하였다. 1% 첨가한 상태에서 재령 3, 7, 28일별로 경화시킨 콘크리트 경화체의 표면조직 및 수화조직 변화는 SEM(JEOL JSM-840 A, Philips)를 이용하여 각각 배율 2,000배 및 5,000배에서 관찰하였다. 이 때 시멘트 경화조직내 난용성 금속불화물의 분포상태를 파악하기 위해 EDX(Model Link System AN 10000, Japan)를 이용하여 난용성 금속불화물중 불소(F) 피이크를 분석하였다. MZ의 첨가에 따른 콘크리트 경화체의 수밀성 변화는 경화조직내 존재하는 공극율(porosity)은 수은압입장치(Autopore III 9400, Micrometrics)를 이용하여 재령 3, 7, 28일 콘크리트 경화체를 대상으로 측정하였다.

3. 실험결과 및 분석

3.1 굳지않은 콘크리트의 결과 및 분석

3.1.1 슬럼프 변화

그림1은 MZ를 콘크리트에 첨가 하였을 때의 실험 결과이다. MZ의 첨가량 MZ15에서 유동성의 증가는 무첨가 대비 약9%정도 증가하는 결과를 보였으며 MZ20(2%)에서는 무첨가에 비해 2%정도 감소하는 결과를 보였다. 이는 규불화염(MSiF₆)에서 분리된 SiF₆²⁻가 가수분해되어 SiO₂와 함께 다량의 불소이온(F⁻)을 생성시키는데, 이 불소이온은 시멘트중의 Ca²⁺, Na⁺, Mg²⁺ 등의 알칼리 이온과 급속히 반응하여 CaF₂, NaF 및 MgF₂ 등의 난용성 미세 불화금속염을 생성시켜 시멘트 수화초기에 전체적인 고형분이 증가되어 유동성이 저하된 것으로 판단된다.

3.1.2 응결시간 변화

그림 2는 KS F2436의 관입저항침에 의한 MZ를 0.5, 1.0, 1.5, 2.0% 첨가시키고, 무첨가 콘크리트(MZ00)와 응결시간을 비교한 결과이다. MZ를 첨가했을 때의 콘크리트의 응결은 무첨가에 비해 전체적으로 응결이 지연되는 것으로 나타났다. 이는 규불화염에서 해리된 불소이온이 시멘트중 알칼리 이온과 반응하여 생성된 미립자(1μm 이하) 형태의 난용성 금속불화물이 주로 시멘트 입자표면 혹은 간극 중에 분포된 결과 미수화 시멘트 입자의 피복에 의해 수화반응이 지연되는 것으로 해석된다.

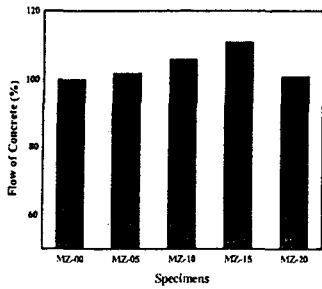


그림1 슬럼프 변화(%)

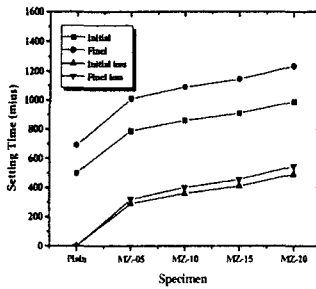


그림2 관입저항에 의한 응결측정

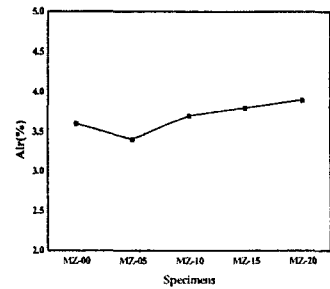


그림3 공기량

3.1.3 콘크리트 공기량

그림3에서 보는바와 같이 MZ의 첨가량에 따른 공기량에는 거의 영향을 주지 않는 것이 확인되었다. 이는 구체방수제의 첨가량에 의한 영향은 없는 것으로 판단된다.

3.2 경화 콘크리트의 결과 및 분석

3.2.1 콘크리트 압축강도

그림 5는 MZ를 시멘트 중량대비 0, 0.5, 1, 1.5, 2% 첨가하였을 때 재령별로 경화 콘크리트 압축강도를 무첨가와 비교한 것이다. 그 결과 초기 재령3일에서 무첨가 콘크리트보다 낮은 압축강도를 보이고 있다. 이것은 초기 응결지연의 영향으로 판단된다. 또한 재령 7, 28일에서는 무첨가 콘크리트보다

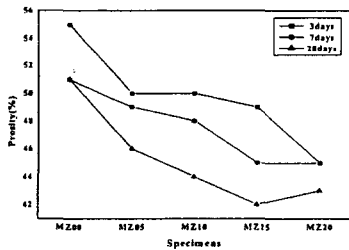


그림 4 공극률

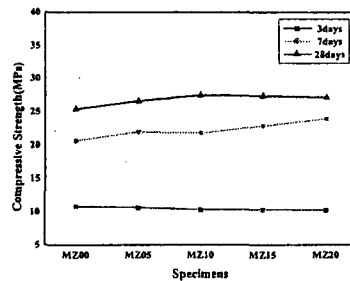
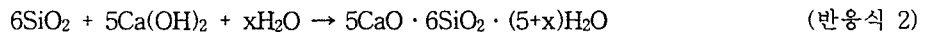
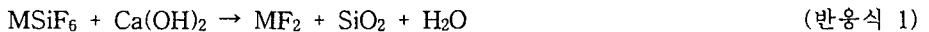


그림 5 압축강도

높은 압축강도 결과를 보이고 있다. 이것은 재령이 지남에 따라 강도가 증진되는 이유는 아래 반응식 1과 같이 규불화염이 시멘트 수화과정중 용출된 가용성 $Ca(OH)_2$ 와 반응하여 추가적으로 난용성 금속 불화물을 형성시키는 동시에 가용성 실리카의 생성으로 반응식 2와 같은 포졸란 활성반응에 의해 콘크리트의 강도를 지배하는 C-S-H겔의 생성을 촉진시켰기 때문이다.



3.2.2 콘크리트 경화체의 미세조직 관찰(SEM)

사진 1은 MZ를 1.5% 첨가한 콘크리트 경화체의 미세 경화조직을 재령별로 무첨가 콘크리트와 비교하여 관찰한 것이다. 관찰결과 MZ가 첨가된 콘크리트의 경화체 조직이 무첨가에 비해 표면에 분포된 공극이 적게 형성된 것으로 확인되었다. 이는 난용성 금속불화물에 의한 충전 및 포졸란 반응이 촉진된 결과 경화체의 미세조직이 보다 치밀해진 결과로 판단된다.

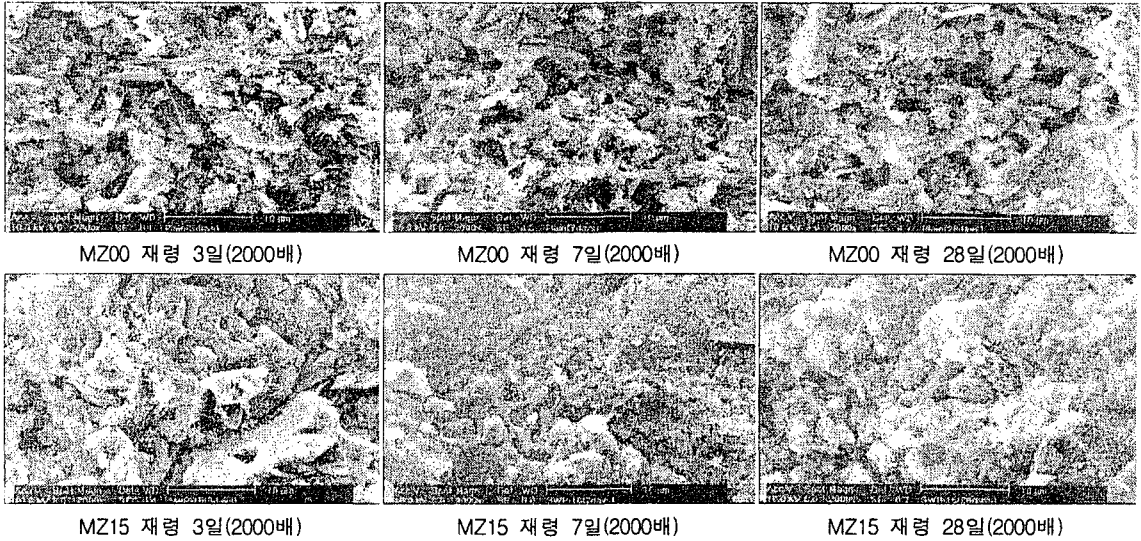


사진 1. 재령에 따른 수화 조직변화

표 3은 MZ를 1.5% 첨가하여 재령 28일에서 경화시킨 콘크리트를 대상으로 EDX에 의해 성분분석을 실시하고 이를 무첨가 시편과 비교한 결과이다. 무첨가 콘크리트(MZ00)와 달리 MZ15에서는 난용성 금속불화물 혹은 규불화염에 기인된 불소원소 피크가 확인되고 있다.

표 3 EDX 분석결과

Specimen	Ca	Si	Al	Fe	Mg	K	S	O	F
MZ00	26.35	5.22	1.90	2.61	-	0.97	0.62	63.57	-
MZ15	14.90	6.40	1.43	0.59	0.74	0.51	0.05	71.13	4.23

3.2.3 콘크리트 경화체의 공극분포 변화(MIP)

그림4는 MZ를 첨가량에 따른 콘크리트 경화체의 공극율을 무첨가 콘크리트와 비교하여 나타낸 것이다. 재령이 경과함에 따라 무첨가에 비해 공극률이 낮은 결과를 보였으며, 이는 콘크리트 경화체내의 수밀성과 밀접한 관계가 성립되리라 추측된다..

4. 결론

- (1) 굳지않은 콘크리트에서는 유동성의 증가와 함께 약간의 응결지연으로 나타났으나, 공기량에는 규불화염계 혼화제의 영향은 거의 없었다.
- (2) 경화 콘크리트에서는 규불화염계 혼화제의 첨가량과 관계없이 압축강도는 증가하였고 공극률 또한 감소하는 결과를 보였다.
- (3) SEM 및 EDX 분석결과 무첨가에 비해 경화체 내부공극의 감소 결과를 보였으며, 이는 SEM에 의해 간접적으로 확인 되었다.

참고문헌

1. A. M. Neville, Properties of Concrete, Longman, pp.490~495.
2. Cement Chemistry, H.F.W. TAYLOR, pp.199~274.
3. P. Kumar Mehta, Concrete Structure, Properties, and Materials, Prentice Hall, pp.17~41.
4. Soroka, 포틀랜드 시멘트 및 콘크리트, 세진사, pp.187~19.