

콘크리트 표면처리용 특수시멘트에 대한 내구성 평가

이종규·김인섭*·추용식·김병익 김 태 현

〈요업기술원 세라믹·건재부〉

〈디오〉

보통 포틀랜드 시멘트 시편을 이용하여 무기질 도포체와 무도포체의 이온확산에 미치는 영향과 콘크리트 공시체를 이용하여 무기질 도포체와 무도포체의 동결융해와, 중성화에 대해 고찰하였다. 실험 결과, 도포된 시편은 모세기공까지 도포체가 침투하여 모세기공을 감소시켜 Cl^- 이온의 용출을 억제하여 Cl^- 투과량과 이온확산계수, 겔보기계수가 무도포 시편보다 낮게 나타났다. 또한 동결융해와 중성화 실험결과 도포된 콘크리트 공시체가 무도포된 공시체보다 내구성이 향상되었다.

1. 서 론

콘크리트는 건축물 뿐만 아니라 도로와 철도, 항만, 등의 사회간접시설, 전력가스 등의 에너지 관련시설, 상·하수도과 공장 등의 산업시설을 구축하는데 사용되는 현대사회를 지지하는 가장 기본적인 재료이다. 하지만 공해에 따른 환경과 기상작용에 의해 최근 콘크리트 구조물의 내구성 저하에 대한 우려가 점차 증대되고 있는 실정이다.

콘크리트를 사용한 구조물들은 시공단계에서부터 열악한 물리·화학적 환경과 기계적인 것, 즉, 기상작용, 온도의 영향, 마모 전해작용 및 천연 및 혹은 공업적인 액체나 가스의 침식에 의한 것 등이 있다.¹⁾ 또한 보호되지 않은 콘크리트는 가혹한 환경조건하에서는 성능이 저하되고 이러한 원인에 의해 발생하는 손상의 정도는 콘크리트 자체의 품질에 의해서 크게 달라질 수도 있다. 내적 원인으로서 알칼리 골재반응, 골재와 시멘트 페이스트의 열적 성질의 상위에 의한 체

적변화, 혹은 콘크리트의 투수성 등이 있다. 내적 원인으로서 알칼리 골재반응, 골재와 시멘트 페이스트의 열적 성질의 상위에 의한 체적변화, 혹은 콘크리트의 투수성 등이 있다. 이러한 것들로 인해 콘크리트 성능저하의 여러 원인이 된다. 이것을 콘크리트 내구성 저하라고 말할 수 있는데, 콘크리트 내구성의 주요요인인 동결융해, 중성화에 의한 열화, 알칼리 골재반응, 염해 및 내화학적성에 대한 내구성이 있다. 이러한 것들로 인해 콘크리트 성능저하의 여러 원인이 된다.²⁾

따라서 콘크리트 구조물의 열화방지를 위해서 콘크리트 구조물을 보호해 줄 수 있는 보호막을 코팅해 주는 표면마감재가 쓰이고 있다. 표면마감재로 대부분 유기질 도료가 쓰이고 있는데 이들 도료는 휘발성 유기화합물을 사용하고 있기 때문에 도료의 제조공정 및 도장작업 과정에서 대기오염을 유발하는 치명적인 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 대체하기 위해 대기오염을 유발하지 않고 콘크리트 구조물과 동일한 성분인 시멘트 화합물을 바인더로 사용하는 친환경적 무기질 도료를 사용하여 시멘트의 시편에서 Cl^- 이온 확산현상과 콘크리트의 중성화와 동결융해 실험을 통하여 친환경적 무기질 도료의 내구성 평가를 수행하였다.

2. 실험 방법

2-1 원 료

본 실험에서 사용한 시멘트는 일반 시중에서 사용하는 보통 포틀랜드 시멘트(OPC)를 사용하

〈표 1〉 OPC의 성분 분석

항목 시료	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

였고 시멘트의 화학조성을 〈표 1〉에 나타내었다. 잔골재는 주문진 표준사를 사용하여 시멘트 시편을 만들었다.

콘크리트 공시체는 시멘트, 물, 잔골재, 굵은골재, 유동화제를 첨가하여 콘크리트 공시체를 제작하였다.

2-2 시편 제작

시멘트와 모래의 비율을 각각 1 : 1, 1 : 2.45로 배합하여 시편을 제작하였다. 조성을 달리한 시편을 가지고 SEM을 측정하였다.

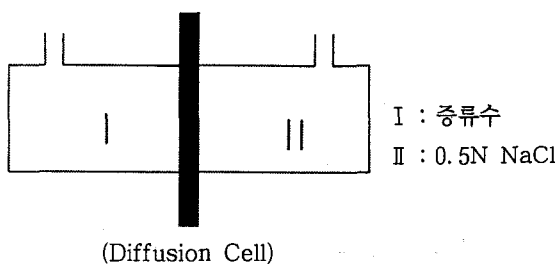
시멘트 시편을 $\phi 9\text{cm}$, 5mm 높이인 원통틀에서 다짐후 22°C, 95%로 유지된 항온조에 24시간 지난 후 탈형하여 수증양생하였다. 양생하기 전에 시편은 표면을 연마하여 두께를 일정하게 한 후 수증양생하였다. 수증양생 후 일부 시편을 도포하여 이온확산 실험을 하였다.

콘크리트 공시체는 시멘트, 물, 잔골재, 굵은골재, 유동화제를 첨가하여 슬럼프가 12cm로 하여 콘크리트 공시체를 제작하였다. 24시간이 지난 후 탈형하여 캡핑을 하고 다시 항온조에 28일간 수증양생하였다.

수증양생한 공시체를 가지고 도포를 하여 중성화, 동결융해 실험을 진행하였다.

2-3 실험장치 및 측정

〈그림 1〉은 이온확산시험 장치이다. I 실에는



〈그림 1〉 이온확산시험 장치

증류수를, II 실에는 0.5N NaCl을 각각 700ml 넣고 중간에 시멘트 시편을 장치하여 이 시편을 통하여 증류수쪽으로 투과해 오는 Cl⁻ 이온량을 측정하였다.

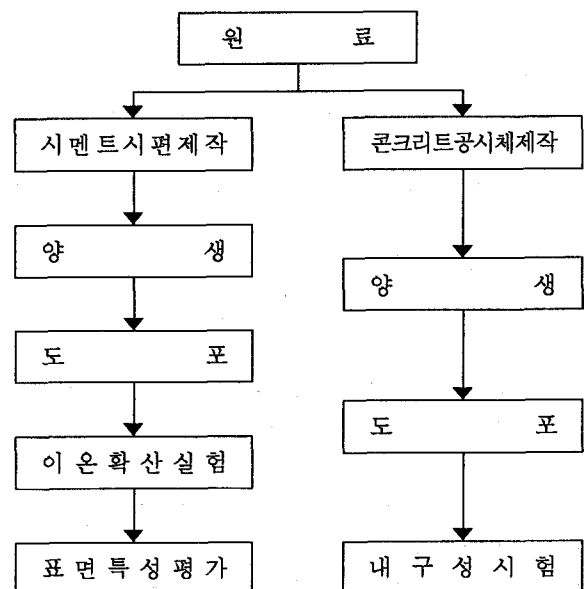
2-4 측정

일정 시간마다 증류수쪽의 용액을 25ml씩 취하여 Cl⁻ 이온량을 측정하였으며, 용액의 양을 항상 일정하게 유지시키기 위해 취한 양 만큼의 증류수를 보충하였다. Cl⁻ 이온의 양은 이온크로마토그래피(IC)로 측정을 하였다.

2-5 세공경 분포 측정 및 수화생성물 검토

시멘트 시편의 세공경 분포 측정은 확산실험이 끝난 후 시멘트 시편에 대한 기공 분포를 MIP로 측정하였고 파단면은 SEM을 이용하여 표면을 관찰하였다.

〈그림 2〉는 이번 실험에 대한 공정도를 간략히 도식화하였다.



〈그림 2〉 공정도

2-6 이온 투과량과 확산계수

확산속도는 계면에 대한 상대적인 속도이다. 즉, 혼합물에서 한 성분의 개별 분자들은 불규칙 운동을 하므로 순간속도에의 계면에 수직인 성분을 모두 합하고 그 성분의 분자수로 나누어서 얻은 거시적인 속도에서 부피평균속도(계면의 이동 속도)를 뺀 값이다. 여기서 투과량과 확산계수의 계산은 Fick의 제1법칙을 따른다고 가정된 다음 투과량과 확산계수를 구하였다. 확산시험을 시작하고 t 시간 경과 후 n 회 용액을 뽑았을 때 Cl^- 이온의 단위면적당 투과량 Q_{cl} 은 다음과 같이 구해질 수 있다.

$$Q_{cl} = \frac{(Ccl^n + \frac{\Delta V}{V_{II}} \sum C_l^n) V_{II}}{A}$$

- $Ccl(n)$: n 번째 뽑아낸 용액의 Cl^- 이온농도
- V_{II} : 1실의 용액량(700ml)
- ΔV : 뽑아낸 용액량
- A : 시편의 면적

시멘트 시편을 통과한 이온의 확산이 일정 투과속도에 의해 이온의 확산계수는 다음과 같이 구할 수 있다.³⁾

$$D_{mI} = \frac{\Delta Q_{mI}}{\Delta t} \times \frac{L}{\Delta C_m}$$

- Q_{mI} : 시간 t 사이에 투과한 m 이온의 양
- L : 판의 두께
- ΔC_m : I 측과 II 측의 m 이온의 농도차

3. 실험 결과 및 고찰

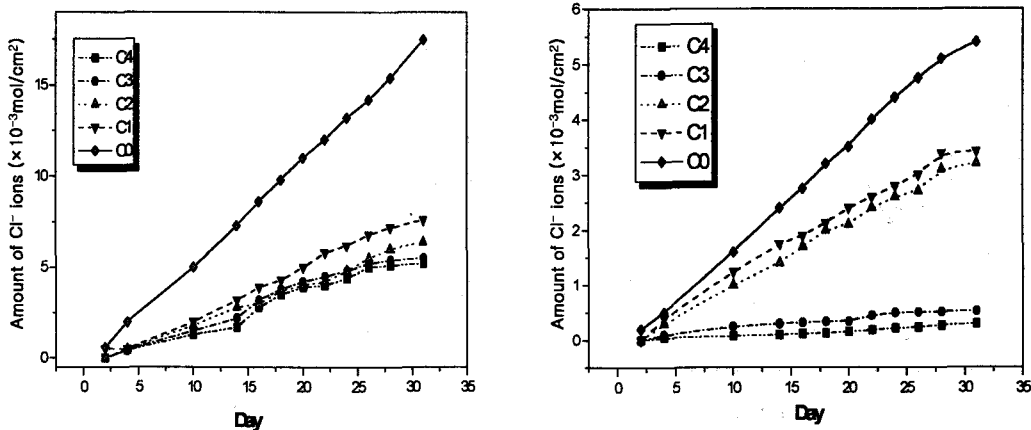
보통 포틀랜드 시멘트와 모래의 비율을 달리해서 제작한 시멘트 시편에 대한 시간에 따른 Cl^- 투과량을 나타내었다. <그림 3>에서 보듯이 조건 1의 경우 $C_4 > C_3 > C_2 > C_1 > C_0$ 의 순으로 조건 2의 경우 $C_4 > C_3 > C_2 > C_1 > C_0$ 의 순으로 Cl^- 이온량이 작게 용출되고 있다. 이는 도포체가 시멘트 시편의 표면기공에 침투를 하여 기공 사이를 보호하는 역할을 하는 것으로 판단된다.

따라서 도포를 한 시멘트 시편이 도포를 하지 않은 시멘트 시편보다 Cl^- 이온량이 감소함을 알 수 있었다.

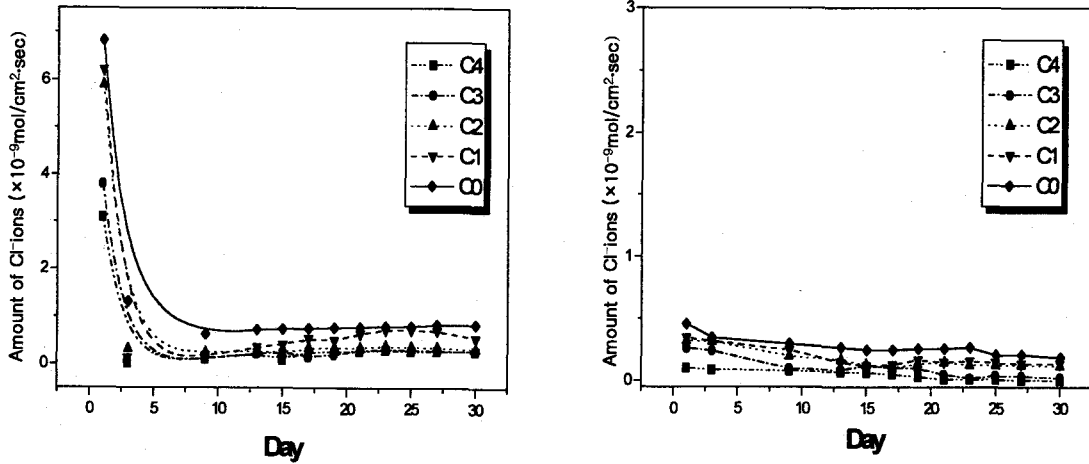
<그림 4>는 조건 1과 조건 2의 이온확산계수를 나타낸 것이다. 조건 1과 조건 2에서 초기시간에 Cl^- 이온량이 많아지다가 시간이 갈수록 확산계수는 거의 일정하게 가고 있다. 이는 수화반응이 계속 진행되면서 일정하게 치밀한 구조를 가지는 것으로 보인다.

이 그림에서 도포를 한 경화체가 도포를 하지 않는 경화체보다 확산계수가 작은 이유는 이는 도포가 모세기공 사이에 침입하여 도포를 하지 않는 모세기공보다 작게 되어 결과적으로 확산계수가 작아지고 있다.

그러나, 조건 2의 확산계수의 경우 거의 일정하게 확산계수가 진행되고 있는 것은 C/S의 비율차에 의해 조건 2의 시멘트 시편조직이 조건 1보다 조적구조가 더 치밀해졌기 때문으로⁴⁾ 판단된다.



<그림 3> 조건 1과 조건 2의 Cl^- 투과량



〈그림 4〉 조건 1과 조건 2의 Cl⁻ 투과량

시멘트 시편에서 이온의 이동은 단순한 확산이 아니고 시멘트 시편에 흡착되기도 하고 시멘트 시편에 반응하기도 하므로 이 값을 겔보기 확산 계수라고 한다.⁵⁾ 〈표 2〉는 겔보기 확산 계수에 대한 내용이다. 이 표에서 C4로 도포된 시멘트 시편의 겔보기 이온확산계수가 가장 많은 감소를 나타내고 있다. 도포된 시편과 도포되지 않은 시편의 겔보기 계수가 차이가 나는 것은 도포된 시편의 표면과 이온물질이 결합을 하여 기공표면이 작아지는 변화를 주었기 때문으로 판단된다.

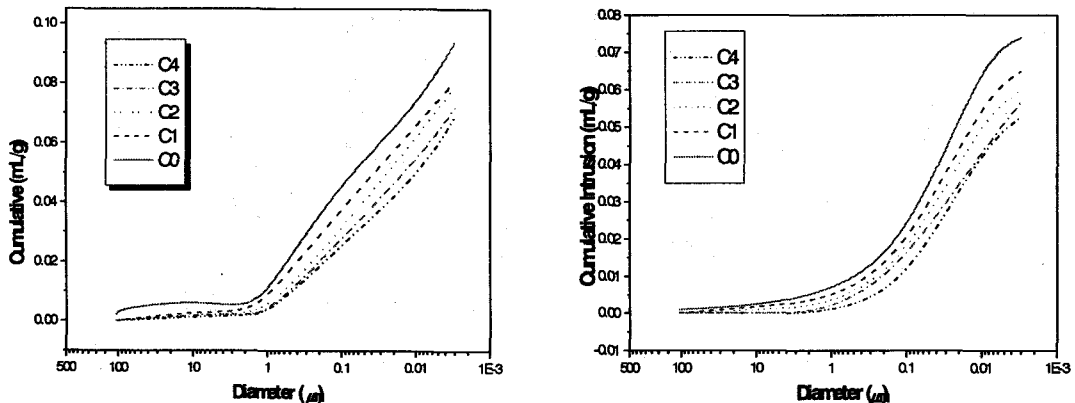
다음 〈그림 5〉는 MIP로 측정한 기공분포이다. 기공경은 C4>C3>C2>C1>C0순으로 나타나 있다. 조건 1의 MIP는 대부분의 기공이 30nm~3nm의 기공을 가지고 있다. 조건 1의 시편들의 기공경은 C0에서 0~1μm에서 다른 시편들보다 큰 기공을 가지고 있었고 C4가 기공경이 가장 작

〈표 2〉 조건 1과 조건 2의 겔보기 확산계수

($\times 10^{-8}$ cm/sec)	C0	C1	C2	C3	C4
조건 1	6.55	4.82	3.12	3.01	2.30
조건 2	1.81	1.19	0.92	0.37	0.31

게 분포되어 있는 것으로 나타났다. 평균 기공경 크기는 C4는 1.8nm, C3가 2nm이었고 C0, C1, C2은 2nm 이상이였다. 이것은 C-S-H겔 기공의 평균 기공경이 2nm이기 때문에 C4, C3를 제외한 C0, C1, C2의 경우 각 인자의 변화에 따라 측정범위에서의 기공분포는 크게 바뀌지 않고 기공량이 증감하여 확산계수에 영향을 미치는 것을 보인다.³⁾

조건 2의 MIP는 시편들의 기공경은 대부분 30nm~3nm에서 분포되어 있다. C0의 평균 기



〈그림 5〉 조건 1과 조건 2의 이온확산계수

〈표 3〉 겉보기 확산계수

조건 1	평균크기(4V/A)	조건 2	평균크기(4V/A)
C 0	0.030	C 0	0.021
C 1	0.024	C 1	0.018
C 2	0.022	C 2	0.016
C 3	0.020	C 3	0.014
C 4	0.018	C 4	0.013

공경은 2.1nm이었으나 나머지 시편들은 0.18nm 이하의 아주 작은 기공경을 나타내고 있다. 조건 2의 경우도 C4>C3>C2>C1>C0순으로 나타나고 있다.

조건 1과 조건 2에서 일반적으로 이온확산에서는 기공율보다는 기공의 크기와 분포가 확산의 투과도와 밀접한 관계를 가지고 있기 때문에 기공의 입구경이 100nm 이상의 공극에서 경화재령에 따른 변화가 확산의 투과를 결정하며 또한 C-S-H겔 기공의 평균 기공경이 2nm이기 때문에 평균 기공경이 2nm 이상의 경화체들은 기공량이 증가되어야 한다.^{6,7)}

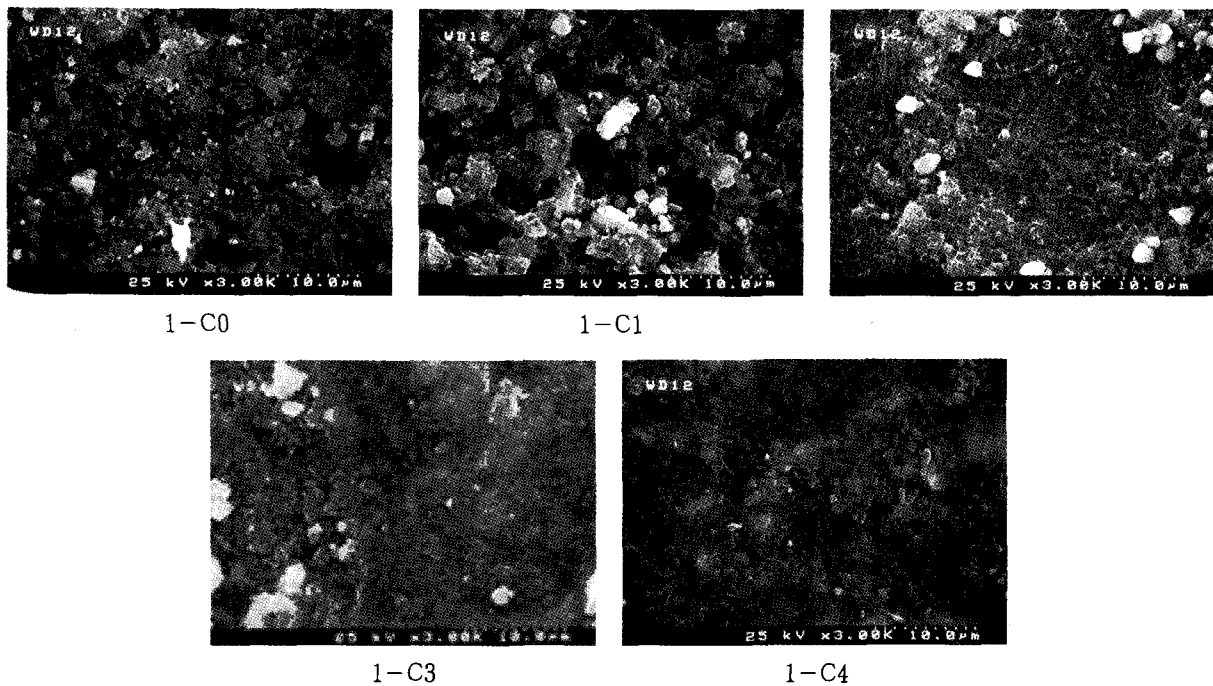
하지만 도포를 한 시편들의 경우 무기질 도료

가 도포된 시료가 경화체 표면에서 기공을 막아주는 역할을 하기 때문에 경화재령에 따른 확산의 투과와 함께 도포된 시료가 표면에 흡착을 함으로써 Cl⁻ 이온 투과량이 작게 나타나는 것으로 판단된다. 이것은 SEM 사진을 보면 더 자세히 알 수가 있다.

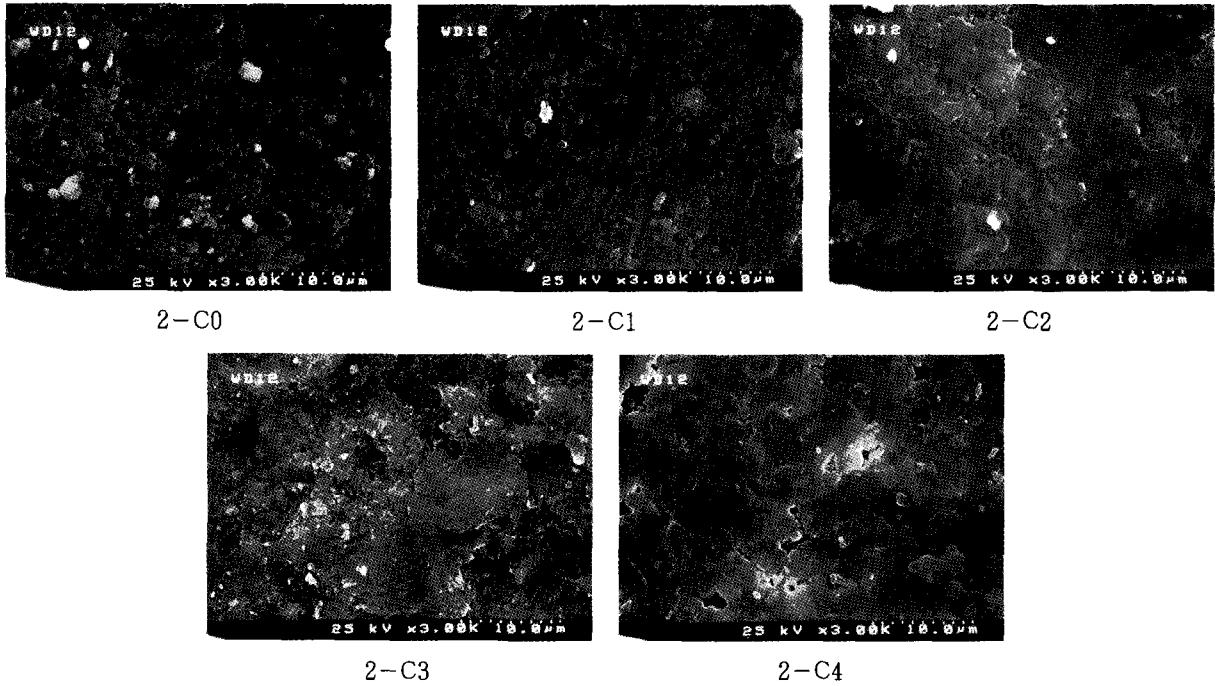
〈그림 6〉과 〈그림 7〉은 조건 1과 조건 2의 시멘트 시편의 겉표면에 대한 SEM 사진이다. 조건 1과 조건 2에서 C0에서부터 C4순으로 시멘트 시편의 표면이 점차 치밀화되어지고 있다. C1과 C2 SEM 사진은 도포체가 모세기공까지 침투하여 조직이 치밀화되고 있음을 알 수 있다.

그리고 C3와 C4의 경우 C1과 C2보다 더 작은 모세기공으로 되어 있어 시편 겉표면이 훨씬 더 치밀화되고 있고 이로 인해 Cl⁻ 이온의 용출이 억제되고 있는 것으로 판단된다.

〈그림 8〉은 동결융해 실험에 의한 동탄성계수에 대한 그래프이다. 실험방법은 KS F 2437의 5.1 식과 KS F 2456식을 적용하여 계산을 하였다. 0Cycle의 경우 시편의 편차에 크게 나타나지 않고 있으나 60Cycl 이후부터는 C4, C2, C1, C0순으로 차이가 뚜렷이 나타나고 있다. 이는 무기질 도료가 콘크리트 표면의 접착이 시간이 지날수록



〈그림 6〉 조건 1의 시멘트 시편의 겉표면 SEM 사진

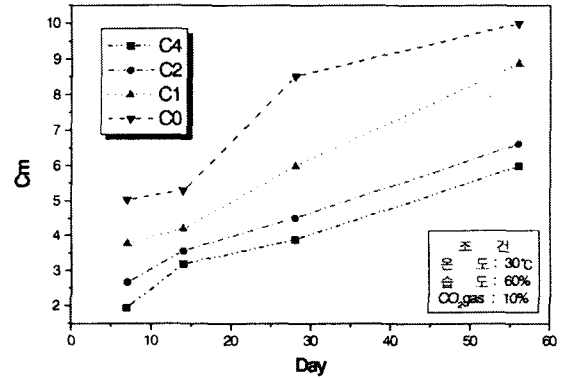


〈그림 7〉 조건 2의 시멘트 시편의 겉표면 SEM 사진

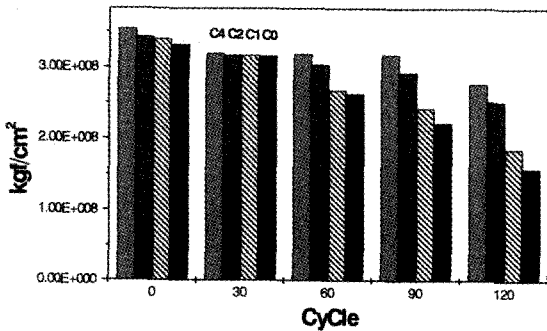
일체화된 구조를 가지기 때문에 60Cycle 이후부터는 무기질 도료로 한 공시체가 도포를 하지 않는 공시체보다 탄성계수가 작게 나타나고 있다. 따라서 도포를 한 공시체가 도포를 하지 않은 시편 C0보다는 동결융해에 대한 저항성이 훨씬 더 효과적이다.

〈그림 9〉는 8주간 중성화를 측정 한 그래프이다. 중성화 실험에서 온도를 30℃, 습도를 60%, CO₂ 가스를 10%로 하여 1주, 2주, 4주, 8주에 걸쳐 실험을 진행하였다.

C4, C3, C2, C1순으로 중성화 깊이가 작아지고 있다. 이는 무기질 도포제가 콘크리트 피복을



〈그림 9〉 중성화 깊이



〈그림 8〉 동결융해에 의한 동탄성계수

보호하여 내부가 치밀해지고 무기질 도포를 한 콘크리트 표면이 CO₂와 결합을 하여 무기질 형성 하여 중성화가 서서히 진행되고 있다.

4. 결 론

무기질 도료를 사용하여 이온확산에 미치는 영향과 콘크리트 표면에 대한 내구성 평가에 대한 결론은 다음과 같다.

1. 보통 포틀랜드 시멘트 경화체에서 Cl⁻ 이온농도는 C0(무코팅) 한 경화체보다 C1, C2, C3,

- C4(코팅)한 경화체가 Cl^- 투과량이 작게 용출되었다.
2. 도포를 한 경화체는 모세기공까지 도포가 침투하기 때문에 포틀랜드 시멘트에서 용출하는 $Ca(OH)_2$ 와 반응하여 Cl^- 이온의 확산에 이용되는 모세관의 기공을 감소시키므로 Cl^- 이온의 용출을 억제하는 것으로 나타났다. 이는 경화체의 표면에 대한 SEM 사진 관측결과 역시 도포를 한 경화체가 모세기공을 보호해 주는 것으로 나타났다.
 3. 동결융해 시험에서 도포를 한 시편이 측정결과 도포를 하지 않은 시편보다 탄성이 적게 떨어짐을 알 수 있었다. 따라서 도포된 공시체가 동결융해에 대한 저항성에 더 효과적임을 알 수 있었다.
 4. 중성화 실험결과 중성화 깊이는 도포된 공시체가 중성화를 서서히 진행시키고 있음으로 나타났다.
 5. 시멘트 시편과 콘크리트 공시체에 무기질 도포제를 적용하였을 때 Plain(C0)보다 전체적으로 내구성이 향상됨을 알 수 있다.

〈참 고 문 헌〉

1. 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).
 2. 정재동, "콘크리트 재료공학", 보성각 pp. 305~306(2000).
 3. 김남중, 최상훈, "시멘트 경화체에서 Cl^- 이온의 확산과 기공용액의 pH에 대한 각종 혼합재의 영향", 한양대학교, pp. 8~9(1991).
 4. Hirosh Uchikana, "Effect of Blending Components on Hydration and structure Formation", 8th, Inter, Con, Chem, Cem, Vol. I + II, pp. 249(1986).
 5. 방완근, 이승현, 김창은, "혼합시멘트 경화체에서의 이온확산에 관한 연구", 세라믹학회지 Vol. 36, No. 3, pp. 260~265(1999).
 6. Powers, T. C., "Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste", J. am. Ceram. Soc., 41, No. 1. pp. 1~6(1958).
 7. Power, T. C., Copeland, L. E., Hayer, J. C., and Mann, H. M., "Properties of Portland Cement Pastes Cured at Elevated Temperature and pressures", Am. Concr. Inst., 52. No. 6, 673~687(1956).
1. Abraham, Thomas J., and Sloan, Richard C., "Analysis and Repair of Cracking in TVA's Fontana Dam Caused by Tem-