



표면 침투 보강제에 의한 콘크리트 열화 방지 성능 평가

조명석^{1)*} · 노재명¹⁾ · 송영철¹⁾ · 김도겸²⁾

¹⁾한국전력공사 전력연구원 ²⁾한국건설기술연구원

Evaluation of Penetrating and Reinforcing Agent for Preventing Deterioration of Concrete

Myung-Sug Cho^{1)*}, Jea-Myoung Noh¹⁾, Young-Chul Song¹⁾, and Do-Gyum Kim²⁾

¹⁾Korea Electric Power Research Institute, Daejeon 305-380, Korea

²⁾Korea Institute of Construction Technology, Ilsan 411-712, Korea

ABSTRACT The property and applicability of the organic-inorganic synthesized penetrating and reinforcing agent, which is developed in order to improve durability of concrete structures and prevent deterioration that may occur as service years increased, are researched with experimental works. TEOS (tetra-ethoxyorthosilicate) and acrylate monomer are synthesized by the solution polycondensation method in order to formulate silicate with sol-gel process and improve durability of concrete. Additional substances such as isobutyl-orthosilicate is supplemented in order to improve the performance of the agent. After the developed organic-inorganic penetrating reinforcing agent penetrates, a flexible impact alleviating layer is formed with organic monomers as well as the agent strengthens concrete by filling up the internal pore of concrete with stable compounds after penetration. Penetrating and reinforcing agent can be applied as an effective life management method because it makes concrete more durable against the aging factors, such as chloride ion, carbonation, freezing-thawing, and compound aging.

Keywords : penetrating and reinforcing agent, tetra-ethoxyorthosilicate, acrylate monomer, sol-gel process, isobutyl-orthosilicate

1. 서 론

콘크리트 구조물의 내구성능 저하는 주로 외부 환경적 열화 요인인 염해, 탄산화 등에 의하여 발생하며, 이러한 요인들은 대부분이 콘크리트 표면으로부터 침투하여 내부로 확산되는 특성을 갖는다. 특히 콘크리트는 내부에 갇힌공기, 연행공기, 모세관공극, 젤공극 등이 존재하는 다공질성 재료¹⁾로서 이러한 공극은 콘크리트의 강도 저하는 물론 열화 요인의 확산 통로로서 내구성능에 악영향을 미치게 된다. 따라서 사용 중 콘크리트 구조물의 내구성능 저하 감소를 위한 외부 열화 요인의 침투를 방지하기 위하여 유기 또는 무기 재료를 사용하여 콘크리트 표면을 코팅하거나 침투시키는 방법²⁾이 사용되고 있다. 그러나 에폭시, 우레탄과 같은 유기재료의 경우 콘크리트와의 화학적 결합 없이 표면에 피막만을 형성하며 방수 성능은 우수하나 통기성이 없어 콘크리트 내부 수분 증발에 의한 들뜸 현상으로 부풀음 및 박리가 발생하고, 콘크리트와 탄성계수 및 수축팽창률이 상이하여 장기적인 내구성이 떨어지는 단점을 가지고 있다. 또한 알칼리금속 규산염실리케이트인 소듐실리케이트나 리

튬실리케이트 등의 무기재료의 경우 콘크리트 내부로 침투하여 겔(gel)화 반응이 진행되어 콘크리트의 공극을 충전시켜 강도를 증가시키지만, 침투 시 콘크리트와의 급격한 반응에 의해 요구되는 침투깊이를 얻을 수 없으며 친수성으로 수분에 의해 쉽게 분해되고, 충격 에너지를 흡수할 수 없어 온도 등의 외부 하중에 의한 충격 발생 시 결합 입자가 파괴되는 단점을 가지고 있다³⁻⁶⁾.

따라서, 본 논문에서는 기존 재료의 단점을 보완하기 위해 에톡시(ethoxy)기를 함유하는 실리케이트계열의 무기재료와 OH⁻ 관능기를 갖는 유기 재료와의 합성으로 이루어진 표면 침투 보강제의 작용 메커니즘과 침투 성능, 구체 강화 효과 및 열화 억제 성능에 대하여 논하고자 한다.

2. 표면 침투 보강제 사용 재료 및 성능 메커니즘

2.1 사용 재료 특성 및 합성 메커니즘

본 논문의 표면 침투 보강제는 콘크리트 구체 강화 및 침투 성능을 나타내는 에톡시기를 함유한 실리케이트계열 무기 재료인 TEOS와 열화 억제 성능을 나타내는 OH⁻ 관능기를 함유한 유기 재료를 용액 중축합시켜 기본 재료를 생성한 후 침투력 및 열화 억제 성능 향상을 위한 부가재료를

*Corresponding author E-mail : mscho@kepri.re.kr

Received December 26, 2006, Accepted July 9, 2007

©2007 by Korea Concrete Institute

Table 1 The characteristics of the basic materials used in the penetrating and reinforcing agent

	Role	Material	Characteristics
Basic	Concrete strengthening	TEOS	<ul style="list-style-type: none"> • Tetra Ethyl Ortho Silicate (inorganic) • Silicate with a radical effector • Basic structure :Si(OH)₄, R₄Si(OR)_{4-n}, YRSi(OR)₃
	Absorbing impact and restraining cracking	Ac	<ul style="list-style-type: none"> • Acrylate Monomer (organic) • Waterproof, impact absorption, and crack restraint • Strength is weak, but a impact absorption segment is formed when synthesized with silicate • Basic structure : CH_{n+1}CN
	Restraining rusting of reinforcing bars	Tea	<ul style="list-style-type: none"> • Tetra Ethyl Amin (organic) • Rstraining rusting of reinforcing bars by ion activation effect under environment of strong alkali like concrete • Basic structure : R-C_nH_{2n+1}
Additional	Restraining material aging	ISi	<ul style="list-style-type: none"> • Isobutyl Ortho Silicate (organic-inorganic synthesize) • Restrains penetration of moisture and chlorides with ability to sprinkle water • A silicate containing Butyl group, an organic substance • Basic structure : Isobutyl-Si_n
	Enhanced penetration	Al	<ul style="list-style-type: none"> • Alcohol (organic) • Controls hardening reaction and improves waterproofing ability • Lowers viscosity and surface tension and takes charge of emulsifier function

첨가하여 개발되었으며 사용 재료별 특성은 Table 1과 같다.

표면 침투 보강제는 콘크리트 내부로 용이하게 침투하기 위해 저점도를 유지하는 단분자 물질로 구성되어야 하나 콘크리트 강도를 증진시키기 위해서 침투 후 단단한 성질로 전환되어야 하며 온도 변화에 따른 수축·팽창에 저항성을 갖기 위해서 고분자 물질의 유연성도 병행되어야 한다. 따라서 표면 침투 보강제의 경우 시공 전 보관 상태에서는 저점도의 액상 상태로 안정하고, 시공 후에는 단분자 물질에서 유무기 복합체 형태로 중합반응이 진행되는 물질로 구성되어야 하는데 콘크리트의 수화 과정에서 발생하는 Ca(OH)₂에 의해 반응이 진행되는 물질은 메톡시 또는 에톡시기를 갖는 물질로, TMOS (tetra-methoxyorthosilicate)와 TEOS (tetra-ethoxyorthosilicate)가 이러한 특성을 갖는 대표적인 무기 물질이다. 이러한 메톡시나 에톡시를 가진 물질들은 Fig. 1과 같은 합성 메커니즘에 의해 중합이 진행된다. 메톡시 또는 에톡시 관능기를 함유한 물질들은 Ca(OH)₂와 같은 이온성물질을 만나면 CH₃OH (methanol) 또는 CH₃CH₂OH (ethanol)이 빠져나오면서 전자적으로 불안해지며 (+)와 (-) 형태로 전이한다. 이렇게 (+)와 (-)로 전이된 물질은 다른

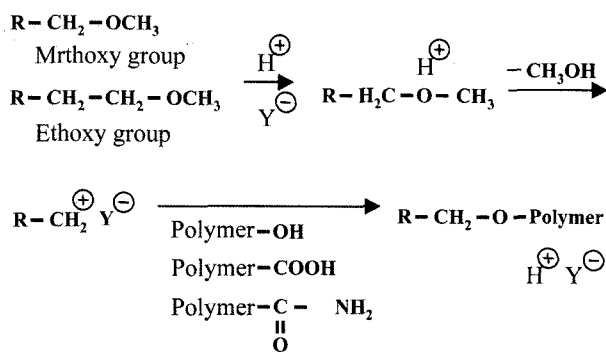


Fig. 1 Synthetic mechanism of organic and inorganic substances of the methoxy, ethoxy group⁷⁾

물질들과 쉽게 결합을 하게 되는데 이때 OH/COOH/-C(=O)-NH₂ 등의 물질들과 만나면 반응을 일으켜 결국 Ca(OH)₂로 재 환원되며 OH/COOH/-C(=O)-NH₂ 등의 물질들이 메톡시 또는 에톡시 관능기와 결합하게 된다. 따라서 이러한 메커니즘에 의해 나노입자 크기 (약 5 nm)의 실리케이트와 유기 물질의 모노머를 고온, 고압의 환경 하에서 합성함으로써 유무기 합성 물질을 생성할 수 있으며, 이때 구체 강화 효과는 실리케이트계열에서 충격 흡수 및 열화 억제 성능은 모노머 계열에서 담당함으로써 콘크리트와의 결합력은 물론 장기 내구성능을 향상시킬 수 있다⁷⁾.

본 논문의 표면 침투 보강제 개발 과정은 Fig. 2와 같으며 AcTe는 TEOS와 Ac (acrylatemonomer)의 합성 물질을, TeaTe는 TEOS와 Tea (tetraethylamin)의 합성 물질을 의미하

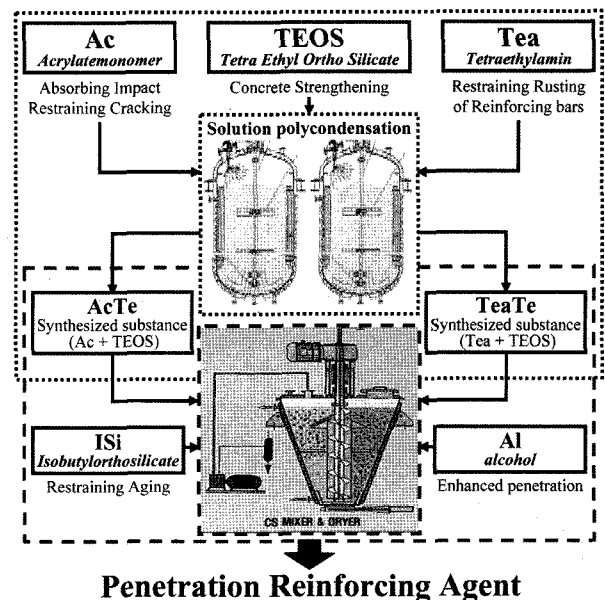


Fig. 2 Development process of penetrating and reinforcing agent

며 열화 억제에 위한 성능 개선 물질로는 발수성능이 있는 ISi (isobutylorthosilicate)를 침투력 개선물질로는 점도 및 표면장력 조절을 위한 Al (alcohol)이 사용되었다.

2.2 표면침투보강제의 성능발현 메커니즘

표면침투보강제와 콘크리트의 기본 반응메커니즘인 실리케이트 화합물의 졸-겔 반응 (sol-gel reaction)은 반도체 등의 IT 분야에서 널리 활용되고 있으며 실리콘이나 금속 알콕사이드 단위 전구체 (monomer precursor)로부터 다양한 무기질 망상 조직 (network)을 생성하는 과정이다. 1800년대 후반에 처음 발견된 졸-겔 반응은 1970년대에 단일 무기물로 구성된 겔을 만들어 고온에서의 용융 과정이 없이 저온에서 견고한 실리케이트 결합을 유도할 수 있는 기술이 개발되어 상용화되었으며, 이 과정을 이용하면 고온에서 용융 과정을 거쳐 무기질 결합체를 만드는 전통적인 방법과는 달리 상온에서 경도, 화학적 안정도, 열전도도 등이 우수하고 균질한 무기질 산화 물질을 만들 수 있다⁸⁾. 개발된 표면 침투 보강제의 콘크리트 내부에서의 졸-겔 반응 메커니즘은 Fig. 3과 같다.

콘크리트 내부에서의 졸-겔 반응은 실리케이트 화합물이 콘크리트 내부에 존재하는 Ca(OH)₂의 촉매 작용에 의해 H₂O와 반응하여 콜로이드 부유 상태 (sol)를 만들고, 이 졸의 젤화 과정을 통해 액체상의 망상 조직으로 변화시켜 시멘트 수화물과 결합하는 무기질 망상 조직을 만드는 과정으로 Fig. 3과 같이 가수분해 (hydrolysis), 물 및 알콜응축 (condensation) 단계를 거치게 된다. 여기서, 졸 상태, 즉 콜로이드 상태를 형성하기 위해 필요한 실리케이트상의 전구체로는 금속이나 준금속 원소들이 다양한 반응성 배위체 (reactive ligands)로 둘러싸인 물질인 금속 알콕사이드가, 그 중에서도 알콕시실레인 (alkoxy silane) 즉, TMOS (tetramethoxyortho silicate)와 TEOS (tetra-ethoxyorthosilicate)가 많이 사용되고 있으며⁹⁾ 본 논문의 표면 침투 보강제에는 TEOS가 사용되었다.

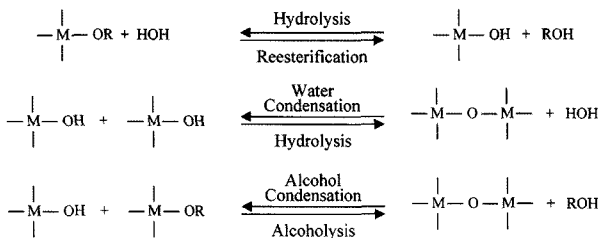


Fig. 3 The sol-gel reaction mechanism within concrete (M = silicate)

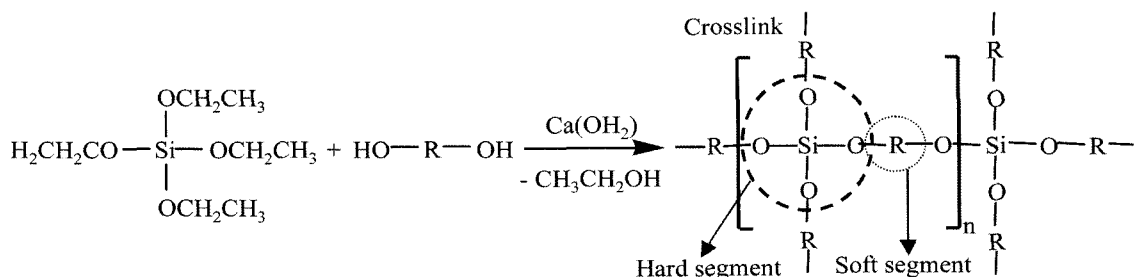


Fig. 4 Performance mechanism within the concrete of the penetration reinforcing agent

알콕시기를 갖는 실리케이트와 고분자 유기물질로 구성된 본 논문의 표면 침투 보강제는 콘크리트 내에 존재하는 수산화칼슘 등의 염기로 인한 촉매화반응에 의해 탈알콜반응이 일어나고, 알콕시기를 함유했던 물질들은 전자적으로 불안해지면서 (+)와 (-) 형태로 전이한다. 이렇게 (+)와 (-)로 전이된 물질은 다른 물질들과 결합이 용이하며 Fig. 4와 같은 메커니즘에 의해 콘크리트 수화물과 반응이 이루어진다.

즉, Fig. 4와 같이 콘크리트 내부로 침투 후 TEOS는 수산화칼슘과 반응하여 알콜 성분을 방출하고 졸-겔 반응에 의해 젤화가 진행되어 O-Si-O 형태의 견고한 조직으로 전환되어 콘크리트 내부 공극을 충전시키며, 알콕시기를 함유한 유기 고분자들 또한 crosslinking 반응을 일으켜 젤화가 진행된다. 결국 본 논문의 표면 침투 보강제는 콘크리트 내부에서 수산화칼슘을 촉매로 물리·화학적으로 안정된 유기 복합체를 형성함으로써 기존 유기 및 무기 재료가 갖고 있던 단점을 상호 보완하여 무기물질은 구체 강화에 의한 강도 및 내구성능을, 유기물질은 방수 및 충격 흡수와 열화 억제 성능을 향상시킬 수 있다. 또한 기존 무기계 침투제의 수산화칼슘과의 급격한 반응에 의한 침투 성능의 제한성을 유기재료 부분에서 보완함으로써 높은 침투 성능을 기대할 수 있다.

3. 실험 방법

3.1 침투 깊이

표면 침투 보강제의 침투 깊이는 대상 콘크리트의 강도에 가장 큰 영향을 받으므로 Table 2와 같이 물-시멘트비 35%, 40%, 50%, 60%로 $\phi 100 \times 100$ mm 공시체를 제작하여 상대습도 50%, 온도 $20 \pm 3^\circ\text{C}$ 조건의 항온항습실에서 120일간 기건양생 후 공시체 상면에 표면 침투 보강제를 도포하고 도포 후 14일 후에 침투 깊이를 측정하였다. 침투 깊이는 관련 품질규격인 한국산업규격 KS F4930 (콘크리트 표면 도포용 액상형 흡수 방지재)에 따라 Fig. 5와 같이 공시체를 2등분으로 할렬하여 표면으로부터 발수 성능을 발휘하는 깊이를 측정하였다.

3.2 미세 구조

표면 침투 보강제 도포 후 콘크리트 내부의 수화생성물 화학적 변화와 미세 구조의 변화를 확인하기 위하여 Table 2의

Table 2 Mixture and compressive strength of concrete specimen for evaluating penetration depth

W/C (%)	S/a (%)	Unit content(kg/m ³)				Compressive strength (MPa)
		W	C	S	G	
35	41	175	500	657	964	39.5
40	43	175	438	720	961	36.4
50	45	178	356	777	960	31.3
60	45	178	297	799	987	22.9

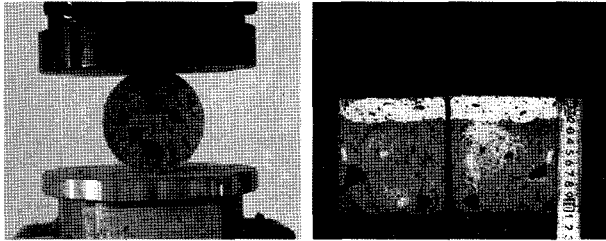


Fig. 5 Measurement of penetration depth

w/c 40% 공시체를 대상으로 X-선 회절 분석 (X-ray diffraction test)과 SEM (scanning electron micrograph) 결과를 분석하였다.

3.3 구체 강화 효과

표면 침투 보강제에 의한 콘크리트의 구체 강화 효과 평가를 위하여 Table 3과 같은 배합 조건의 $\phi 100 \times 200$ mm 공시체를 제작하였으며 상대습도 50%, 온도 $20 \pm 3^\circ\text{C}$ 조건의 항온항습실에서 28일간 기건양생 후 표면 침투 보강제를 도포하고 도포 후 14일 후에 압축강도를 측정하였다.

또한 손상을 받은 후에 표면 침투 보강제에 의한 구체 손상 회복 성능 평가를 위하여 상기의 28일간 기건양생된 공시체를 대상으로 $-18 \sim +4.5^\circ\text{C}$ 의 온도조건으로 150 cycle까지 동결융해 시험을 실시한 후 표면 침투 보강제를 도포하고 7일 및 28일 후의 압축강도, 투수계수 및 공극률의 변화를 측정하였다.

3.4 열화 억제 및 회복 성능

표면 침투 보강제의 콘크리트 주요 열화 요인에 대한 억제 및 회복 성능 평가를 위하여 Table 3과 같은 배합 조건의 공시체를 대상으로 염해, 탄산화, 동결융해 및 복합 열화에 대한 억제 및 회복 성능을 평가하였다.

3.4.1 염해 억제 및 회복 성능

염해에 대한 억제 성능 평가는 $\phi 100 \times 100$ mm 공시체의 밑면에 표면 침투 보강제를 도포한 후 1방향으로의 염화물 침투를 유도하기 위해 옆면을 에폭시 코팅하고 NaCl 3.6% 수용액에 28일간 침적시킨 후 콘크리트 표면으로부터 깊이 0~15 mm, 15~30 mm에서 시료를 채취하여 수용성 염화물 함유량을 측정하는 방법으로 수행되었다.

염해에 대한 회복 성능 평가는 다른 항목과 달리 W/C 54%의 모르타르를 대상으로 하여 NaCl 0.01, 0.03, 0.1, 0.2%를

Table 3 Mixture of concrete specimen for evaluating concrete reinforcement

Design strength (MPa)	W/C (%)	S/a (%)	Unit content (kg/m ³)			
			W	C	S	G
24	48	46	178	370	771	891

혼입하여 배합한 후 콘크리트 표면에서부터 깊이 2.5, 7.5, 12.5, 17.5, 22.5, 25.5 mm에서 시료를 채취하여 표면 침투 보강제에 의해 고정화되는 염화물량을 측정하는 방법으로 수행되었다.

3.4.2 탄산화 억제 성능

탄산화에 대한 억제 성능 평가는 $\phi 100 \times 100$ mm 공시체에 표면 침투 보강제를 도포한 후 1방향으로 이산화탄소 침투를 유도하기 위해 옆면을 에폭시 코팅하고 이산화탄소 농도 10%, 온도 30 ± 3 및 상대습도 $60 \pm 5\%$ 조건의 축진 탄산화 시험 장치에서 7, 28, 91일간 노출시킨 후 페놀프탈레인 용액에 의한 발색 깊이를 측정하는 방법으로 수행되었다.

3.4.3 동결융해 억제 성능

동결융해에 대한 억제 성능 평가는 $100 \times 100 \times 400$ mm 각주 공시체에 표면 침투 보강제를 도포한 후 $-18^\circ\text{C} \sim +4.5^\circ\text{C}$ 의 온도 조건에서 300 cycle을 기준 동결 수증 융해하며 매 30 cycle마다 상대동탄성계수를 측정하는 방법 (KS F 2456)으로 수행되었다.

3.4.4 복합 열화 억제 성능

동결융해 및 염해를 동시에 고려한 복합 열화 억제 성능 평가는 100 ml 당 염화칼슘 4g을 용해시킨 용액과 Fig. 6과 같은 시스템과 온도 조건을 적용하여 5, 10, 20, 30, 40, 50 cycle 후의 스케일 손실량을 측정하는 방법 (ASTM C 672, scaling resistance of concrete surface exposed to deicing chemicals salts)으로 수행되었다.

4. 표면 침투 보강제 성능 평가 및 분석

4.1 침투 깊이 평가

본 표면 침투 보강제는 나노 크기의 입자로 구성되어 콘크리트의 모세관 공극보다 작기 때문에 가압 등 외부하중이 아닌 표면 도포만으로도 모세관 흡입력 (capillary suction)에 의해 콘크리트 내부로 침투가 가능하다. 또한 침투된 깊이에 한하여 모세관 공극 충전에 의한 구체강화 및 열화 방지 효과를 발현할 수 있으므로 표면 침투 보강제의 성능 평가를 위한 기본 요소는 침투 깊이 평가라 할 수 있다.

물-시멘트비 (w/c) 변화에 따른 도포량별 침투 깊이 측정 결과는 Fig. 7과 같으며 2 l/m^2 도포 시 w/c 60%의 저장도부터 35%의 고강도까지 30 mm 이상의 침투 성능을 나타내고 있으며, 이러한 침투 성능은 본 표면 침투 보강제가 기존의 무기계 침투제가 갖고 있는 단점인 급격한 반응에 의한 침투 깊이의 제한성을 유기 합성 기법 도입을 통하여

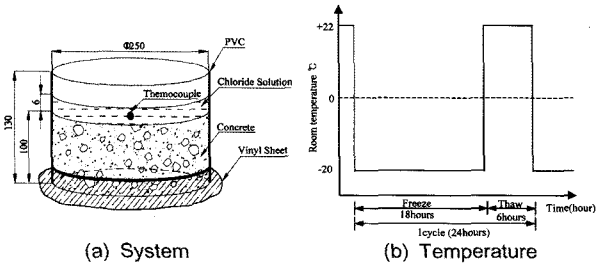


Fig. 6 Condition of combination aging test

개선한 결과로 판단된다.

4.2 미세 구조 특성 분석

표면 침투 보강제 도포 전·후의 콘크리트의 화학적 변화를 확인하기 위한 X-선 회절 분석 결과 Fig. 8에 점선으로 표시된 부분과 같이 표면 침투 보강제를 도포한 콘크리트는 보강제와 콘크리트의 결합 생성물인 Torbermorite ($5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5H_2O$: C-S-H gel) 및 Orthoclase ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$)가 도포 전보다 많은 양이 있는 것으로 관찰되어 표면 침투 보강제가 침투 후 내부 콘크리트와 견고하고 안정적인 화학적 결합을 형성함을 확인할 수 있다.

표면 침투 보강제에 의한 콘크리트의 미세 구조 변화를 확인하기 위한 SEM 분석 결과 도포하지 않은 공시체의 경우에는 Fig. 9(a)에서와 같이 수화물들 사이에 많은 공극이 존재하고 있는데 이중 수화반응에 의해 형성되는 공극은 10 nm~100 μm, 모세관공극은 3 nm~2 μm의 범위에 나타났다. 이때 관찰되는 수화물은 에트링자이트 ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$), 규산칼슘수화물 ($xCaO \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$) 및 수산화칼슘 ($Ca(OH)_2$) 등이다. 표면 침투 보강제를 도포한 공시체의 경우에는 Fig. 9(b)에서와 같이 콘크리트 내부 공극에 표면 침투 보강제가 침투하여 O-Si-O 결합을 통한 밀실한 조직을 형성할 뿐만 아니라 미세한 기공이 존재하여 통기성을 확보함으로써 내부 수분 증발 등에 의한 내구성 저하 현상을 방지할 수 있다.

4.3 구체 강화 효과 평가

구체 강화 효과를 위한 압축강도 측정 결과 Fig. 10과 같

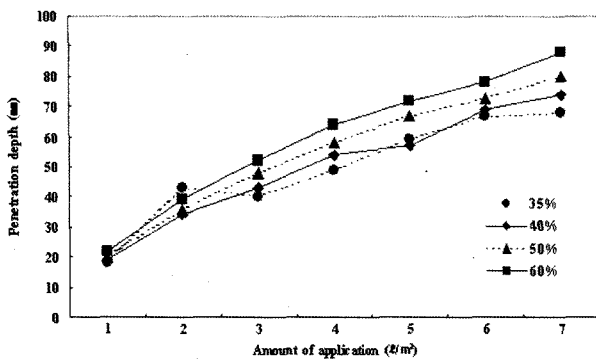
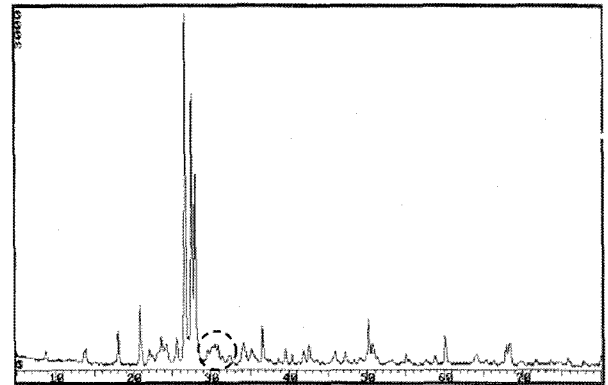
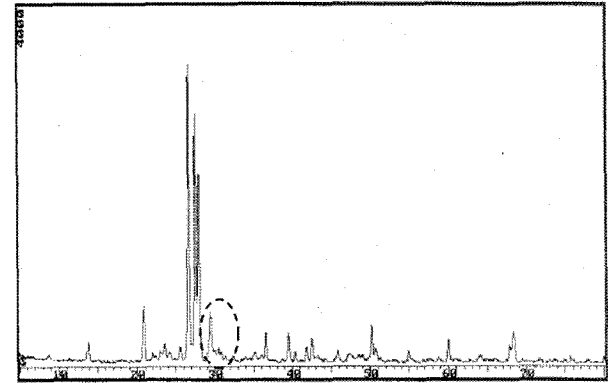


Fig. 7 Penetration depth in terms of w/c ratio and the amount of application

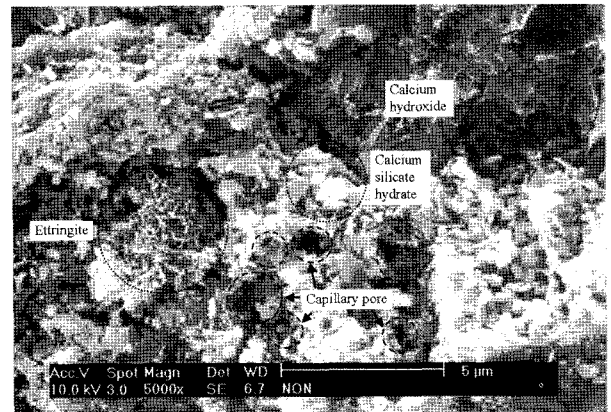


(a) Concrete with no application

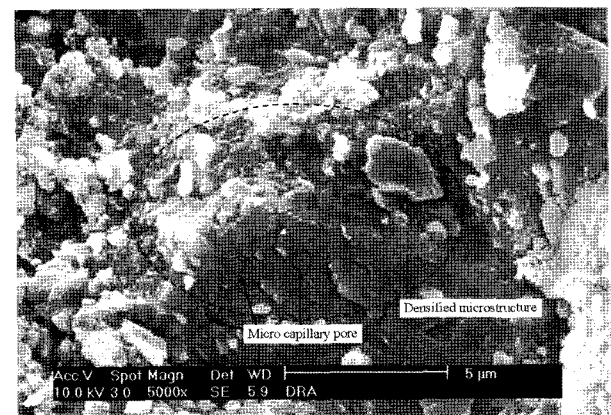


(b) Concrete with application

Fig. 8 X-ray diffraction test application



(a) Concrete with no application



(b) Concrete with application

Fig. 9 Scanning electron micrograph analysis (x5,000 magnifications)

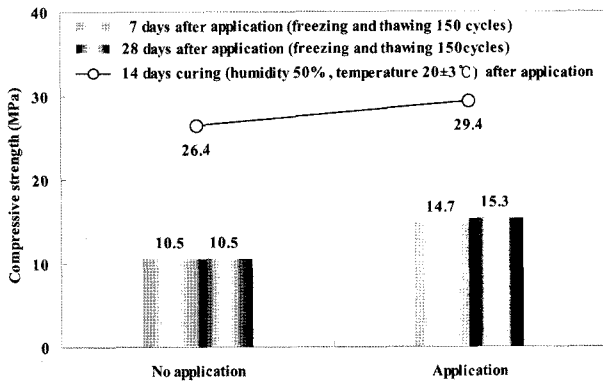


Fig. 10 Compressive strength test results

이 무도포 콘크리트는 26.4 MPa, 도포 콘크리트는 29.4 MPa로서 11.4% (3 MPa)의 구체 강화 효과를 나타내었으며, 이러한 결과는 미세 구조 사진에서 볼 수 있듯이 표면 침투 보강제가 콘크리트 내부에 침투하여 모세관공극 등을 충전 시킴으로써 내부 조직이 치밀해져 압축강도가 증진된 것으로 판단된다.

또한 손상을 받은 후에 표면 침투 보강제에 의한 구체 손상 회복 성능 평가를 위하여 압축강도, 투수계수 및 공극률의 변화를 측정된 결과 압축강도는 Fig. 10과 같이 도포 28일 후 도포하지 않은 경우보다 1.46배 증가하는 것으로 나타났으며 이는 동결융해 작용에 의해 내부 조직이 파괴되어 강도가 저하된 콘크리트에 표면 침투 보강제를 적용할 경우 일정 수준 이상의 성능이 회복됨을 의미하는 것으로 표면 침투 보강제의 졸-겔 프로세스에 의한 구체 강화 효과가 균열 및 공극 등의 손상 부위를 충전 시킴으로써 제 기능을 회복시킨 결과이다. 콘크리트 내부 조직의 치밀성을 나타내는 투수계수 및 공극률의 경우도 Fig. 11과 같이 도포 28일 후 도포하지 않은 경우보다 1.83배 감소하는 것으로 나타나 압축강도의 증가와 같은 결과를 나타내고 있다.

4.4 열화 억제 및 회복 성능 평가

4.4.1 염해 억제 성능 및 회복 성능

염해에 대한 억제 성능 평가 결과는 Fig. 12와 같이 표면 침투 보강제를 도포한 경우 도포하지 않은 경우보다 염화물 농도가 감소하는 것으로 나타났으며, 염해 손상 억제 성

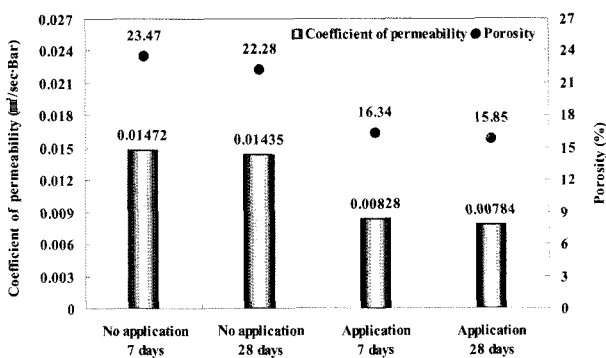


Fig. 11 Coefficient of permeability and porosity after freezing and thawing 150 cycles

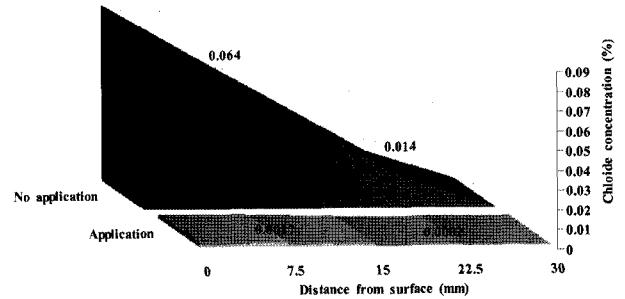


Fig. 12 Test results on the capacity of restraining damage from salt water

능은 표면으로부터 깊이 0~15 mm에서 무도포 대비 97%이다.

염해에 대한 회복 성능 평가 결과는 Fig. 13과 같이 표면 침투 보강제에 의한 염화물 고정화 효과는 70~72%로서 이는 표면 침투 보강제의 졸-겔 프로세스에 의한 화학적 결합 과정에서 염화물이 고정되는 것으로서 기본적인 염해 방지 성능은 물론 염화물이 침투한 상태에서도 침투된 염화물 이온을 비활성화 시킴으로써 염해에 의한 철근부식을 억제할 수 있는 성능을 갖고 있는 것으로 판단된다.

4.4.2 탄산화 억제 성능

탄산화에 대한 억제 성능 평가 결과 Fig. 14와 같이 표면 침투 보강제를 도포한 경우 탄산화 진행 속도가 감소하는 것으로 나타났으며, 탄산화 억제 성능은 무도포 대비 96%이다.

4.4.3 동결융해 평가 시험

동결융해에 대한 억제 성능 평가 결과 Fig. 15와 같이 표면 침투 보강제를 도포한 경우에는 300 cycle에서도 상대동탄성계수가 90% 수준으로 양호한 상태를 나타내고 있으나, 도포하지 않은 경우에는 150 cycle에서 상대동탄성계수가 60% 이하로 되어 내구성 측면의 기능을 상실하는 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 표면 침투 보강제에 의한 콘크리트 조직의 치밀화가 동결 가능한 내부 수분을 감소시킴과 동시에 방수층이 형성되어 외부 수분의 침투를 억제시킨 결과이다.

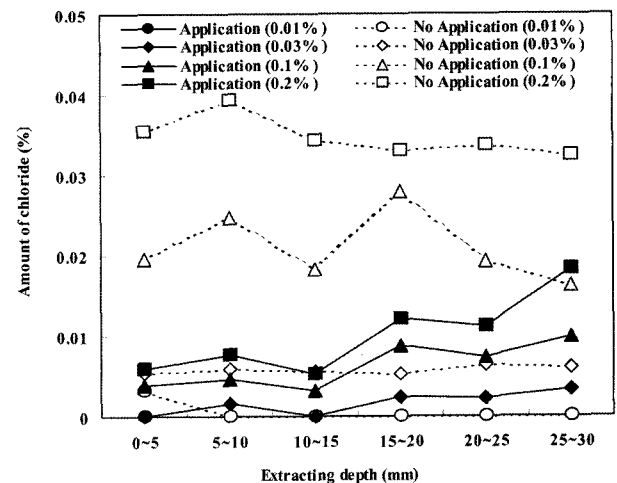


Fig. 13 Fixation effect of chloride ion

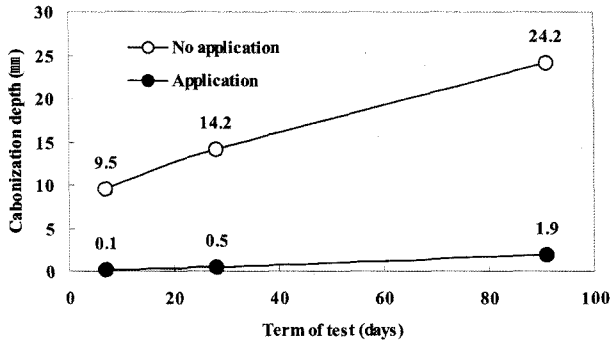


Fig. 14 Test results of capacity in restraining carbonation damage

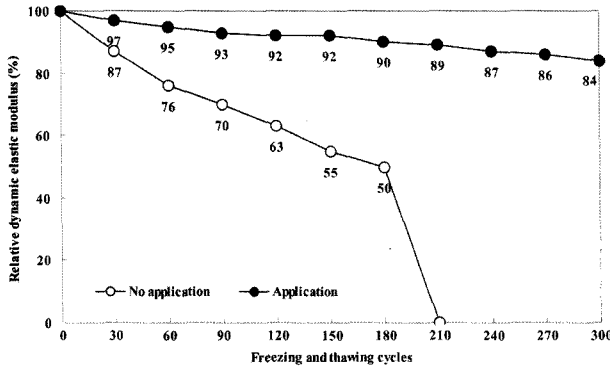


Fig. 15 Test results of capacity in restraining freezing and thawing

4.4.4 복합 열화 억제 성능

복합 열화 억제 성능 평가 결과 Fig. 16과 같이 표면 침투 보강제를 도포하지 않은 경우에는 cycle 수가 증가함에 따라 동결융해와 염해의 복합 작용에 의해 도포한 경우보다 스케일 손실량이 증가하는 경향을 나타내고 있다. 특히 50 cycle 시점에서 도포한 경우의 손실량은 무도포 대비 26%, ASTM C672 (scaling resistance of concrete surface exposed to deicing chemicals salts)의 표면바리등급은 도포하지 않은 경우는 굵은골재가 노출된 3등급, 도포한 경우는 표면바리거의 없는 0등급으로 나타났다.

5. 결 론

본 논문은 콘크리트 구조물의 내구성능 저하 방지 및 손상 회복을 목적으로 개발된 유무기 합성 표면 침투 보강제

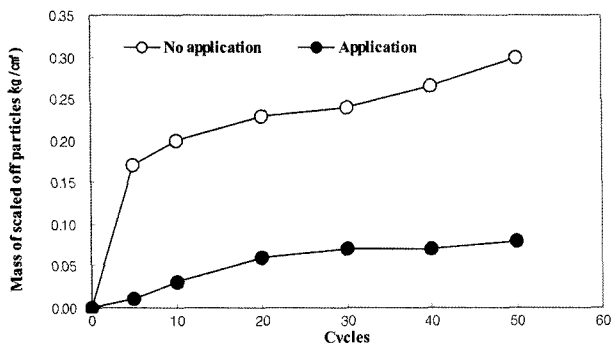


Fig. 16 Test results of capacity in restraining combined aging

의 성능 특성을 실험적으로 입증한 것으로 주요 결과는 다음과 같다.

- 1) 본 논문의 표면 침투 보강제는 반도체 분야에서 도막 재료로 활용되고 있는 실리케이트계열의 무기물질인 TEOS와 OH관능기를 가지는 유기물질과의 용액 증축 합반응에 의한 합성 재료에 침투력 개선 및 열화 물질 억제 성능을 가진 부가 재료를 도입하여 개발하였다.
- 2) 본 표면 침투 보강제는 콘크리트의 모세관공극보다 작은 나노 크기의 분자로 구성되어 외부하중이 아닌 표면 도포만으로도 모세관 흡입력에 의해 침투가 가능하며, w/c 35~60%의 공시체에 대한 평가 결과 2l/m² 도포만으로도 30 mm 이상의 침투 성능을 나타내어 기존의 무기계 침투제가 갖고 있는 단점인 초기 급격한 반응에 의한 침투 깊이의 제한성을 개선하였다.
- 3) XRD 및 SEM에 의한 미세 구조 특성 분석 결과 표면 침투 보강제가 콘크리트 내부로 침투 후 수화물과 반응하여 C-S-H gel을 형성함으로써 콘크리트와 견고하고 안정적인 화학적 결합을 이룸을 확인하였다.
- 4) 구체 강화 효과 측면에서는 무손상 콘크리트의 경우 표면 침투 보강제를 적용하였을 때 11.4%의 압축강도 증가 효과를, 동결융해에 의해 손상을 받은 콘크리트의 경우 압축강도는 1.46배 증가, 투수계수 및 공극률은 1.83배 감소하는 결과를 나타내었다.
- 5) 열화 억제 및 회복 성능 측면에서는 염해의 경우 무도포 대비 97%의 억제 성능을, 회복 성능의 경우 70~72%의 염화물을 고정화시키는 결과를 나타내었다. 또한 탄산화의 경우 무도포 대비 96%의 억제 성능을, 동결융해의 경우 300 cycle에서도 90% 수준의 상대동탄성계수를 유지하였다. 동결융해 및 염해를 동시에 고려한 복합열화 억제 성능에서는 스케일 손실량이 무도포 대비 26%의 성능을 나타내었다.

결론적으로 본 논문의 표면 침투 보강제는 기존 유기 및 무기 재료로 구성된 방수기능 위주의 표면 보호계의 단점을 개선하고 높은 침투 성능을 바탕으로 열화 보호기능 이외에 열화 손상 회복기능을 겸비한 재료로서 신규 콘크리트 구조물의 열화 방지는 물론 사용 중 구조물의 내구성능 향상에도 적용이 가능할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 논문은 산업자원부 지원 “전력산업연구개발사업”으로 수행된 연구 결과의 일부이며, 재정 지원을 해준 산업자원부 및 한국수력원자력(주)에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. A. M. Neville, *Properties of Concrete*, Pitman Publishing Inc., Third Edition, New York, 1981, pp.277~284.

2. ACI Committee 515, *A Guide to the Use of Waterproofing, Dampproofing, Protective, and Decorative Barrier System for Concrete*, ACI 515.1R-79, American Concrete Institute, USA, 1985, pp.2~3.
3. 김도겸, 조명석, 송영철, 류금성, “실리케이트계열의 표면침투보강제를 이용한 열화방지기술개발”, 한국콘크리트학회 2006년도 봄학술발표회 논문집, 한국콘크리트학회, 18권 1호, 2006, pp.313~316.
4. D. Chaumont, et al., “The Structural Properties of Soda-Silicate Sols and of the Lime-Soda-Silicate Gel Formation”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.247, 1999, pp.254~261.
5. Buenfeld, N. R. and Zhang, J. Z., “Chloride Diffusion Through Surface-Treated Mortars Specimens”, *Cement and Concrete Research*, Vol.28, No.5, 1998, pp.665~674.
6. Thompson, J. L. et al., “Characterization of Silicate Sealers on Concrete”, *Cement and Concrete Research*, Vol.27, No.10, 1997, pp.1561~1567.
7. 조명석, 송영철, 김종근, 임재호, 콘크리트 구조물의 내구성 향상을 위한 구체강화물질 및 이의 제조방법, 대한민국 특허 10-2005-0103500, 특허청, 2005.
8. 이해욱, 김창은, 김구대, “졸겔법을 이용한 세라믹스의 제조”, 세라미스트, 8권 3호, 1993, pp.203~217.
9. 박홍규, 한윤수, 최재영, 김도경, 김종희, “혼합용매를 이용한 구형 세라믹 분말의 합성”, 세라미스트, 11권 1호, 1996, pp.45~55.

요 약 콘크리트 구조물의 사용 연수 증가에 따른 열화 (aging) 방지 및 내구성능 향상을 목적으로 개발된 유무 기합성 표면 침투 보강제의 성능 및 적용성을 실험적 방법으로 입증하였다. 본 연구에서는 무기 재료인 TEOS (tetra-ethoxyorthosilicate)와 유기재료인 acrylate monomer를 용액중축합 방법으로 합성함으로써 졸-겔 반응 (sol-gel process)에 의한 실리케이트의 내구성능 향상 효과와 함께 유기모노머의 부드럽고 유연한 충격 완화층 형성을 통한 콘크리트의 성능 개선 효과와 isobutyl-orthosilicate 등의 성능 개선 물질을 추가함으로써 콘크리트 침투 후의 열화 억제 성능을 향상시켰다. 개발된 유무 기합성 표면 침투 보강제는 침투 후 콘크리트 내부 공극을 물리·화학적으로 안정된 화합물로 충전 시킴으로써 구체 강화에 따른 압축강도 증가 효과는 물론, 염해 및 탄산화, 동결융해 및 복합열화 등의 사용 환경적 열화 요인에 대한 내구성 향상 효과가 높아 콘크리트 구조물의 효율적인 수명 관리 기법으로 활용이 가능할 것으로 판단된다.

핵심용어 : 표면 침투 보강제, tetra-ethoxyorthosilicate, acrylate monomer, 졸-겔 반응, isobutyl-orthosilicate