

알록시 실란계 나노합성 Hybrid 폴리머형 코팅제를 적용한 콘크리트의 내구성능 평가에 관한 실험적 연구

An Experimental Study on Durability Evaluation of Nano Composite Hybrid Polymer Type Coatings Applied Concrete

박홍욱* 송하원** 백종명*** 우종태**** 남진원*****
Park, Hong Wook Song, Ha-Won Baek, Jong Myung Woo, Jong Tae Nam, Jin Won

ABSTRACT

In this study, durability of concrete whose surface were treated by nano-composite hybrid polymer type coatings, which can provide a barrier against the ingress of moisture or aggressive ions to concrete, is discussed. For the durability evaluation of the coated concrete, chloride ponding test, accelerating carbonation test, porosity measurement test, and the SEM test are conducted.

As the result of this study, it is found that nano-composite hybrid polymer type coated concrete has a much higher resistance to the ingress of chloride ion, carbon dioxide, moisture and aggressive acid than plain concrete has.

1. 서론

수분이나 기타 오염물질 등은 콘크리트 내부로 침투하여 열화를 발생시키게 되는데, 이러한 콘크리트의 열화를 방지하기 위해서는 수분 및 외부 유해물질 등의 침투를 사전에 방지하는 것이 필요하다. 이를 위하여 현재까지 콘크리트 구조물의 열화를 방지하고 열화된 콘크리트의 성능을 회복시키기 위해 여러 가지 표면처리 및 보수재료들이 개발되어 왔다. 하지만, 장기적으로 반복되는 열화인자의 공격에 의해 방수 및 보수재료가 기능을 상실하게 되면서 손상부위에 대한 재시공을 해야 하는 경우가 발생하기도 하고, 환경부하물질을 배출하게 되어 심각한 환경오염을 유발하기도 한다.

* (주) 세라켐 대표이사

** 정회원, 연세대학교 사회환경시스템공학부 교수

*** 지하철 공사 교량팀, 기술사(시공, 품질시험)

**** 정회원, 경북대학 토목설계과 교수

***** 정회원, 연세대학교 건설공학연구소

따라서 본 연구에서는 콘크리트 구조물의 내구성을 향상시키기 위하여 콘크리트의 모세관 공극을 제어함으로써 근본적으로 열화인자의 확산 및 이동을 차단하고자 새로운 차원의 재료 도입을 제안하고자 하였다.

1.1 알록시 실란계 나노합성 hybrid 폴리머형 코팅제

1.1.1 기본원리

콘크리트 보호코팅을 목적으로 사용되어온 기존의 합성수지계 재료의 문제점을 보완하기 위하여, 나노수준에서 합성되는 hybrid계 폴리머를 이용한 코팅제를 개발하였다. 개발된 재료는 그림 1에서 나타난 메카니즘을 바탕으로 콘크리트 수화물과 일체화된 화학결합 구성, 3차원 망복구조로 인한 통기성 발현 및 미세기공 ($1\sim2\text{ \AA}$)보다 큰 열화인자(Cl^- : 3.68 \AA , H_2O : 2.8 \AA)의 차단 등과 같은 특징을 가지게 된다.

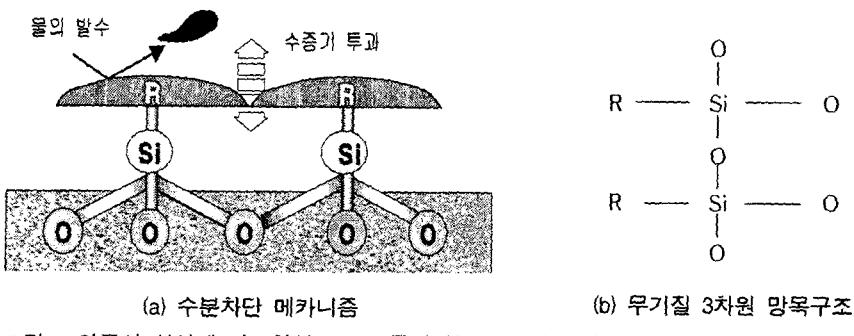


그림 1 알록시 실란계 나노합성 hybrid 폴리머형 코팅제의 방수 메카니즘과 화학구조

알록시 실란계 나노합성 hybrid 폴리머형 코팅제는 다음의 식에서 나타낸 바와 같이 금속 알록사이드(metal alkoxide)라는 출발물질을 이용하여 탈수반응과 탈알콜반응을 통하여 단분자(monomer)에서 올리고머(oligomer) 형태로의 중합과정을 통하여 무기질계 폴리머 구조를 형성하게 된다.¹⁾⁻³⁾

- (1) 가수분해반응(M:금속, R:알킬기) : $M(\text{OR})_n + X\text{H}_2\text{O} \rightarrow M(\text{OH})_x(\text{OR})_{n-x} + \text{ROH}$
- (2) 중축합반응 \Rightarrow 3차원 망복상 구조 형성: $-M-\text{OH} + H-\text{O}-M \rightarrow -M-\text{O}-M + \text{H}_2\text{O}$ (탈수반응),
 $-M-\text{OH} + R-\text{O}-M \rightarrow -M-\text{O}-M + \text{ROH}$ (탈알콜반응)

이처럼 알록시 실란계 나노합성 hybrid 폴리머형 코팅제는 단순혼합공정과는 차별화된 나노레벨에서의 가수분해와 중합반응을 통하여 폴리머 합성된다.

1.1.2 콘크리트 수화조직의 변화

알록시 실란계 나노합성 hybrid 폴리머형 코팅제를 도포할 경우, 나노레벨에서의 가수분해와 중합반응을 통하여 합성된 폴리머가 콘크리트 내의 CSA(Calcium Silicate Aluminate)나 CSH(Calcium

Silicate Hydrate)와 직접 수화반응을 일으켜 콘크리트 구체와 일체화되는 화학반응이 발생하며, 이를 통해 무기질 3차원 망목구조(-O-Si-O-)를 형성하게되어 기본적으로 불용성이며 건조후에도 초소수성을 띠어 배면으로부터의 수분확산을 차단하며 장기적으로 안정한 상태가 유지된다. 또한 코팅처리 후 약 $1\sim 2\text{A}^0$ 정도의 미세 기공이 형성되어 내부의 수분을 외부로 방출하면서 동시에 통기성을 갖게 하는 원인이 되며, 결국 도막의 박리가 발생되지 않는 안정적인 결합이 이루어질 수 있게 한다.⁴⁾

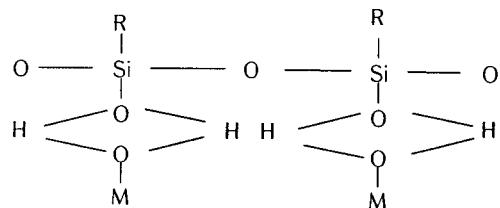


그림 2. 콘크리트 수화물과의 반응 모델

2. 실험내용

2.1 미세조직변화 평가

알록시 실란계 나노합성 hybrid계 폴리머형 코팅제를 적용한 콘크리트의 미세공극량 변화를 평가하기 위하여 수은암입식 포로시메터를 사용해 세공용적을 측정하였다. 시험에 사용된 죄고 압력은 30000psi로 하였다. 또한, 나노합성 hybrid계 폴리머형 코팅제를 적용한 콘크리트의 미세 조직 변화를 확인하기 위해 주사전자현미경(SEM : Scanning Electron Microscope) 관찰을 실시하였으며, 도포면 및 단면에 대해 500배 및 5000배율로 관찰하였다. 시험체에 나노합성 hybrid계 폴리머형 코팅제를 도포하고 14일 경과 후 시편을 채취하였으며, 평가부위로서 도포면인 표면에 대하여 500배율로 관찰하였고, 침투부위에 대한 평가로서 도포면에 수직인 면으로 할렐하여 단면부의 조직변화를 500배율로 관찰하였다.

2.2 내구성능 평가

알록시 실란계 나노합성 hybrid계 폴리머형 코팅제를 적용한 콘크리트의 내구성능평가를 위해 다음의 표 1과 같이 무처리, 기존 에폭시계 코팅제를 사용한 경우, 나노합성 hybrid계 폴리머형 코팅제를 사용한 경우의 3종류 시편에 대해 실험을 실시하였다. 또한, 시험대상 시편 제작시 물/시멘트비는 일반적인 콘크리트구조물에 쓰이는 실제배합을 고려하여 50%를 적용하였다. 실험사항으로는 무처리 시편과 두 종류의 코팅제를 도포한 시편에 대해 염분침투저항성과 중성화저항성에 대한 비교실험을 실시하였다.

실험방법으로는 염분침투저항성 시험의 경우, 주어진 시편을 NaCl 10% 용액에 28일간 침지시키면서 질산은 적정법에 의해 염화물이온 침투깊이에 대한 경시변화를 측정하였다. 또한, 중성화저항성 시험의 경우는 촉진중성화시험기를 이용하여 35일간 중성화를 진행시킨 후, 페놀프탈레인 1%용액을 이용하여 중성화깊이를 측정하였다.⁵⁾

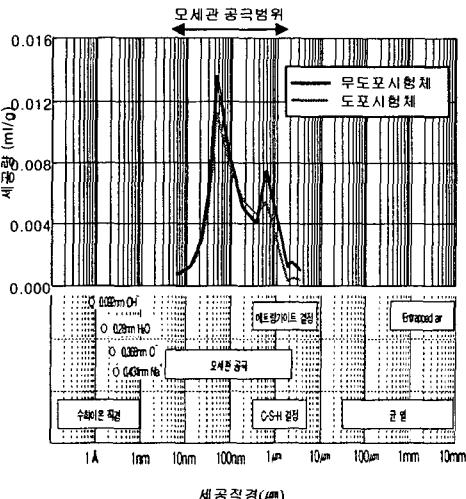
표 1 실험개요 및 방법

시편 종류	표면처리 종류	W/C(%)	실험종류	실험환경	실험기간
A-1	무처리	50	염분침투 저항성	20°C, NaCl 10% 용액 침지	28일
A-2	기존 애폭시계 코팅제		증성화 저항성	CO ₂ 5% 가스 분무, 전습반복	
A-3	나노합성 hybrid계 폴리머형 코팅제				35일

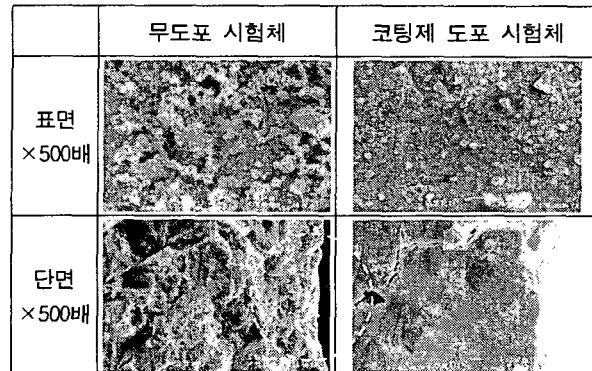
3. 실험결과 및 분석

3.1 미세조직 평가

다음의 그림 3(a)는 알콕시 실란계 나노합성 hybrid 폴리머형 코팅제를 도포한 시험체의 공극 분포를 측정한 자료이다. 공극분포를 나타내는 분포도 곡선은 미세한 기공으로부터 비교적 큰 기공까지 균일하게 침투됨으로써 공극량이 크기 별로 일정량 감소됨을 보이는데, 이는 코팅제가 저분자량으로 구성되어 콘크리트 내부로의 침투가 용이하고 공극 내부에 박막 형태로 코팅되어 공극의 부피가 감소됨에 따라 전체적인 공극분포는 무도포 시험체의 경우와 유사한 성상을 나타내고 있음을 알 수 있다. 또한, 그림 3(b)의 주사전자현미경(SEM)의 관찰 결과를 통해서도 콘크리트 미세조직의 변화를 확인할 수 있는데, 무도포 시험체의 경우 전형적인 콘크리트의 수화조직을 나타내고 있으나 도포 시험체의 경우 표면뿐만 아니라 단면 조직 구조에서도 매우 치밀하게 재구성된 공극의 변화를 알 수 있다.



(a) 공극분포도



(b) SEM 관찰결과

그림 3 무처리 및 알콕시 실란계 나노합성 hybrid 폴리머형 코팅제 도포 시험체의 세공경 측정결과

3.2 내구성능 평가

3.2.1 염분침투 저항성

그림 4는 침지시간 경과에 따른 각 시편들의 염분침투깊이의 경시변화를 나타낸 것이다. 28일간 침지 후 최종 염분 침투깊이는 각각 무처리 경우 18.47mm, 기존의 에폭시계코팅제로 처리한 경우 7.15mm, 나노합성 hybrid계 폴리머형 코팅제로 처리한 경우 1.27mm로 측정되었다. 무처리 시편에 비해 기존의 코팅제 방수제를 도포한 시편과 나노합성 hybrid계 폴리머형 코팅제를 도포한 시편은 훨씬 작은 염분 침투 깊이를 나타내었다. 나노합성 hybrid계 폴리머형 코팅제를 도포한 시편의 경우 무처리 시편에 비해 염분침투 깊이를 90%이상 감소시킨 결과를 나타내었으며, 기존의 에폭시계 코팅제를 도포한 시편의 경우도 염분침투 깊이를 50% 이상 감소시키는 염분침투 저항성능을 가지는 것으로 나타났다.

3.2.2 중성화 저항성

그림 5는 촉진 중성화 시험을 통해 얻어진 각 시편의 중성화 침투깊이결과를 나타낸 것이다. 무처리 시편에 비해 표면 처리제를 도포할 경우 중성화 깊이가 상당히 감소하는 것을 볼 수 있다. 35일간 CO₂에 노출시킨 결과 중성화 깊이는 각각 무처리의 경우 10.53mm, 기존의 에폭시계 코팅제를 도포한 경우 5.83mm, 나노합성 hybrid계 폴리머형 코팅제로 처리한 경우 1.03mm로 측정되었다. 기존의 에폭시계 코팅제를 도포한 경우는 무처리 시편에 비해 약 50%의 중성화 깊이 감소를 보였으며, 나노합성 hybrid계 폴리머형 코팅제로 처리한 경우는 무처리의 약 10%에 해당하는 중성화 침투가 발생하였다.

그림 6은 중성화 깊이가 시간의 제곱근에 비례한다는 가정하에 실험값을 바탕으로 약 10년 후의 중성화 진행을 예측한 그래프이다. CO₂ 농도 5%에 10년간 노출되었다고 가정할 때, 무처리 시편은 약 120mm, 기존의 에폭시계 코팅제를 도포한 시편은 약 60mm 그리고 나노합성 hybrid계 폴리머형 코팅제를 도포한 시편은 약 10mm의 중성화 깊이에 도달하는 것으로 나타났다. 결국 나노합성 hybrid계 폴리머형 코팅제를 도포한 경우 무처리 시편에 비해 약 90% 이상의 중성화 억제 효과를 보일 것으로 예측할 수 있다.

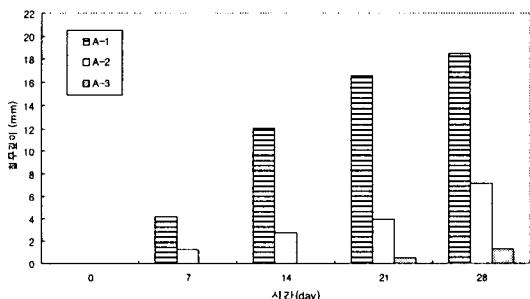


그림 4 침지시간 경과에 따른 각 시편별 염분침투깊이

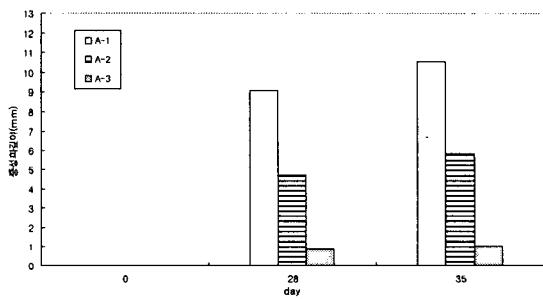


그림 5 중성화깊이의 경시변화

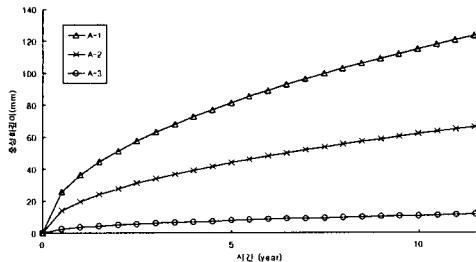


그림 6 중성화 진행 예측

4. 결론

나노합성 hybrid계 폴리머형 코팅제를 적용한 콘크리트에 대한 내구성을 평가하기 위해 실시한 실험적 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 나노합성 hybrid계 폴리머형 코팅제를 콘크리트 표면에 도포할 경우, 콘크리트 수화조직이 치밀해짐에 따라 모세관 공극이 변화되며, 건조 후 친수성/초소수성을 동시에 나타내면서 배면으로부터의 수분화산을 차단하여 장기적으로 안정된 상태를 유지하게 되는 것으로 나타났다. 콘크리트 수화물과 일체화된 미세기공을 갖는 3차원 망막구조의 형성은 외부로부터의 수분, 염소이온 및 CO_2 가스의 침투 및 화산을 충분히 억제하고 통기성을 확보할 수 있었다.
- 2) 나노합성 hybrid계 폴리머형 코팅제를 도포한 시편의 경우 무처리 시편에 비해 염분침투 깊이를 90% 이상 감소시킨 결과를 나타내었으며, 이는 콘크리트 표면에 형성된 나노합성구조가 Cl^- 의 출입을 충분히 제어하는 것으로 판단할 수 있다.
- 3) 나노합성 hybrid계 폴리머형 코팅제는 중성화 억제효과도 약 90% 이상에 이르는 것으로 나타났다. 이 또한, 콘크리트 표면의 나노합성 구조가 CO_2 의 출입을 충분히 제어하는 것으로 판단할 수 있다. 상기의 결론을 통해 나노합성 hybrid계 폴리머형 코팅제는 염해를 입기 쉬운 해안구조물, 지하수면과 접하게 되는 지하구조물, 각종 대기오염에 노출되어 있는 콘크리트 구조물의 내·외벽 등에 효과적으로 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

1. Brinker, C. J. and Scherer, G. W., "Sol-gel Science" Academic Press, 1990.
2. Attia, Y. A., "Sol-gel Processing and Applications; Catims," Plenum Press, 1994.
3. Bradley, D. C. and Mehwtra, R. C., "Metal Alkoxides" Academic Press, 1978.
4. 박홍욱, 송하원, 남진원, "나노합성 무기질계 폴리머 및 유무기 복합 폴리머계 표면처리제와 섬유강화 모르터, 방청 페이스트를 이용한 콘크리트 구조물의 표면처리 및 보수 공법", 전자재, 2003.
5. 박상순, 송하원, 변근주, "균열을 갖는 콘크리트의 염화물 확산 및 투수 모델," 대한토목학회 논문집 제21권, 제6-A호, 2001.