

무기계 방오(防汚)제가 혼입된 콘크리트 특성에 관한 실험적 연구

Experimental Study on Properties of Concrete Incorporating Inorganic Antifouling Agent

김연봉*
Kim, Yeon-Bong

남재현**
Nam, Jae-Hyun

Abstract

Concrete structures in the marine environment often deteriorate in the early stage of their service life because of contact with various aggressive conditions. In recent years, the researches on the concrete in the marine environment have been carried out to increase their service life. In this experimental study, the concrete specimens were prepared with various adding contents of inorganic antifouling agent(0~3.0wt%) composed of some fluosilicate solution. For evaluation of the properties of concretes containing inorganic antifouling agent, various tests such as setting time, slump loss, compressive strength, water absorption rate, freezing and thawing resistance and SEM of concrete, were conducted. As the results, physical and chemical properties of concretes were improved with an adding of inorganic antifouling agent. From the results of various tests, the optimal adding contents of antifouling agent was 1.0wt%

키워드 : 무기계 방오제, 콘크리트, 압축강도, 동결융해 저항성

Key Words : inorganic antifouling agent, concrete, compressive strength, freezing and thawing resistance

1. 서 론

1.1 연구배경 및 목적

최근 국내의 원자력발전소나 화력발전소에서는 냉각계통의 냉각수로 담수를 이용할 경우, 공급수원 확보의 어려움과 용수로 설비투자비의 증대 및 유지관리 비용의 부담등 2차적인 부담이 증가하기 때문에 해수를 이용하고 있는 실정이다. 해수를 이용한 냉각계통 취수설비로 주로 콘크리트를 사용하고 있는데 이러한 경우, 콘크리트 벽면 및 내부에 해양생물이 부착·서식하게 됨으로써 유속의 저하에 따라 냉각수량이 감소됨으로써 발전효율이 저하된다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 다양한 방법들중 현재까지는 발전소 가동을 중단하고 용수로 시설물내의 해양 생물과 같은 이물질들을 제거하는 등의 청소 작업을 주기적으로 실시하는 것이 최상의 방법으로 여겨지고 있으며, 그 외에 염소 및 황산철의 주입이 시도되고 있지만, 유독물 취급의 위험성 및 경제성 측면에서 실용적이지 못하다. 그리고 방오도료를 콘크리트 표면에 도포하는 방법은 해양의 물리·화학적 환경 조건에 의해 내구성이 짧기 때문에 사용이 제한적일 수밖에 없다. 시멘트와 폴리머를 사용한 폴리머시멘트 콘크리트와 결합재를 폴리머만 사용한 수지콘크리트 또는 시멘트 콘크리트의 공극 속에 합성수지를 함침시킨 폴리머함침 콘크리트 등이 사용되고 있지만, 가격이 높은 것이 단점으로 지적되고 있다.⁶⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾

해양콘크리트에 있어서 지금까지 해양 생물의 부착·서식을 억제하는 방오제로는 TBT(tributyltin)가 사용되었지만, 2003년부터 UN산하의 국제海事기구(IMO)에서는 해양 생태계의 파괴로 강한 독성의 TBT사용에 대한 규제를 채택함으로써 전 세계적으로 사용 금지된 실정이다. 그러므로 해양 수질의 오염의 최소화 및 생태계에 영향을 미치지 않으며, 2차 용역이 필요치 않는 근본적인 방오 기능성을 발휘하면서, 해수에 의한 콘크리트 및 철근의 열화를 방지하기 위하여 수밀성 및 방수성개선을 비롯한 강도증가 효과를 갖는 기능성 방오제 개발 및 활용법 개발이 요구되고 있다.⁵⁾

따라서 본 연구에서는 비교적 다루기 쉽고 안정한 형태인 시약용 규불화아연(ZnSiF₆·6H₂O), 규불화 마그네슘(MgSiF₆·6H₂O), 규불화 구리(CuSiF₆·4H₂O)를 규불화염 수용액 형태로 제조된 방오제를 해양콘크리트에 혼입시켜 콘크리트의 일반적인 물리적 특성과 해양생물의 부착·서식을 방지하기 위한 방오성능을 평가하고 혼입된 방오제가 경화체내에서 안정적으로 그 특성을 유지하는지를 확인하여, 방오콘크리트 제조를 위한 기초자료를 제시하고자 한다.

1.2 연구 내용 및 구성

본 연구에서는 해양콘크리트에 대한 기존 연구 발표된 자료들을 기초로 하여 현재 국내의 해양콘크리트에 사용되고 있는 배합을 결정하여 해수면 이하에 노출된 콘크리트 표면을 해양생물이 부착하는데 부적합한 환경을 형성하는 방오제의 기초 특성을 파악하기 위하여 시멘트 페이스트에 적용하

* 대전대학교 건축공학과 대학원

** 대전대학교 건축공학과 교수

고, 궁극적으로는 해양콘크리트에 적용 하였을 때 각각의 물성변화를 검토하고자 하였다.

콘크리트 경화체에서는 콘크리트의 유동성능으로 유동특성, 응결시간, 슬럼프를 측정하였고, 강도성능으로 압축강도와 SEM 사진 분석, 내구성능으로 흡수율, 염소이온침투율과 동결융해 저항성과 황산염 침식저항에 의한 중량 감소율을 측정하였다. 방오성능은 해양침지시험, 반응기구 분석(용출시험 : ICP-MES)을 실시하였다.

2. 방오제의 방오성능 메카니즘

2.1 방오제의 방오성능 메카니즘

불소화합물 계통의 방오제로는 시멘트 모르타르를 중류수에 침적 하였을 때, 방오제가 시간에 따라 용출량의 증가를 보이며, 약 30일 이후에는 용출속도가 거의 일정하게 됨으로써 장기간에 걸쳐 사용 할수 있는 장점을 지니고 있다고 보고되고 있다.¹⁾²⁾ 기존 방오제의 경우 방오도로 형태이기 때문에 TBT가 용출이 됨으로써 생태계를 파괴시키는 작용을 하며, 방오제가 용출되는 메카니즘에 의해서 지속성이 떨어지는 형태이지만, 본 연구에서 사용한 수용액으로 제조된 방오제는 콘크리트 구조체내에 직접 혼입되어 안정된 불용성 금속염(CuF₂, MgF₂, ZnF₂)의 형태로 콘크리트 경화체내에 존재함으로써 해양생물의 서식에 의한 시멘트 구조물체의 부착 및 열화가 일어나지 않도록 장기간 그 방오성능을 지속시키는 것이 가능하게 되는 것이다. 그리하여 시멘트와 방오제가 반응하여 불용성 금속염에 의하여 해양 생물의 부착을 방지하게 되는 것이며, 콘크리트 공극 내부에 포졸란 효과로 인하여 수밀성과 강도가 증진된다. 그림 2.1는 해양콘크리트 혼입용 방오제의 성능 발휘기구를 도식적으로 나타내었다.

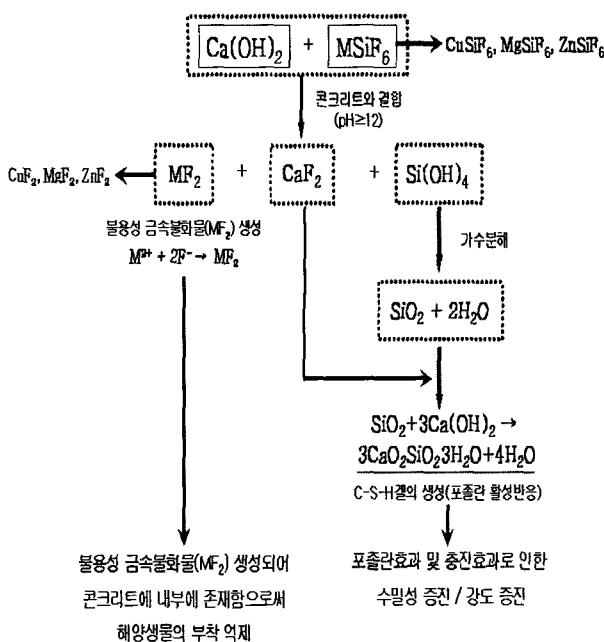


그림 2.1 해양콘크리트 혼입용 방오제의 성능발휘 메카니즘

3. 실험계획 및 실험방법

3.1 실험계획

본 연구의 실험계획은 표 3.1에 나타내었으며, 시멘트페이스트의 응결시간 및 슬럼프를 측정하여 방오제를 혼입한 시멘트페이스트의 유동특성 및 응결특성을 파악하였고, 콘크리트에서는 일반적으로 ACI 318에서의 황산염 및 염해 환경하에 노출된 콘크리트 구조물에 대하여 물시멘트비 45%이내, 혹은 설계기준강도 350kg/cm²의 기준과 국내 콘크리트 시방서에도 내구성을 고려하여 포졸란계 재료를 사용한 혼합시멘트의 적용을 권장사용을 기준으로 하여 해양콘크리트 구조물에 사용되는 물결합재비(W/B)는 45%로 하였고 염해에 대한 저항성을 높이기 위해서 적정 대체량인 시멘트 중량 30%로 고로슬래그미분말을 대체시켰으며⁴⁾¹⁰⁾ 방오제의 혼입량은 시멘트 중량대비 0~3%까지의 범위의 수준으로 정하였다. 또한 규불화구리(CuSiF₆), 규불화마그네슘(MgSiF₆), 규불화아연(ZnSiF₆)을 수용액으로 만든 방오제의 혼입량에 기초 물성에 미치는 영향을 파악하기 위하여 시멘트 페이스트의 응결시간을 측정하였고, 해양콘크리트로서의 기초물성을 파악하기 위하여 콘크리트의 유동특성, 강도성능, 내구성능, 방오성능으로 나누어 평가하였다.

표 3.1 실험계획

구분	W/B (%)	S/A (%)	BFS (%)	방오제 (%)	근지않은 콘크리트	경화콘크리트	비고
시멘트페이스트	35	-	-	-	응결시간 (KSF5103) 슬럼프 로스		
콘크리트	45	46	30	0.5 ~ 3.0	슬럼프 (KSF2402) 응결시간 (KSF2436)	<ul style="list-style-type: none"> · 압축강도(KSF2405) · 흡수율(KSF2456) · 동결융해(KSF2456) · 염소이온침투율(KSF4926) · 황산염에 의한 중량감소율 · 방오기능성 (해수침지) · ICP-MES 	S E M

3.2 사용재료

다음 표 3.2는 본 연구에 사용된 재료에 대해서 간단하게 나타내었다.

표 3.2 사용재료

구분	내용	구분	내용
OPC	분말도 3421(cmf/g), 비중 3.14, 안정도(%)0.03	고로슬래그 미분말	분말도5962(cmf/g), 비중 2.91
잔골재	강모래, 최대치수5mm, 비중 2.68, 조립율 2.42	방오제 (AFA)	비중 1.154±0.05, 액상
굵은골재	쇄석, 최대치수25mm, 비중 2.59, 조립율:6.92	고성능 감수제	나프탈렌계, 비중 1.185±0.05

3.3 시험방법 및 양생방법

1) 시멘트 페이스트

표 3.3 시멘트 페이스트 배합

W/C (%)	방오제 혼입량(%)	W (g)	C (g)	방오제(g)
35	0.0	70.0	200	0.0
	0.5	69.0		1.0
	1.0	68.0		2.0
	1.2	67.6		2.4
	1.5	67.0		3.0
	1.8	66.4		3.6
	2.0	66.0		4.0
	2.5	65.0		5.0
	3.0	64.0		6.0

* W/C:물시멘트비, C:시멘트, W:비빔용수

표 3.4 콘크리트 배합

물결합제비 (%)	세골재율 (%)	목표 공기량 (%)	목표 슬럼프 (cm)	방오제 (%)	단위 수량 (kg)	단위 중량 (kg/m ³)				비고
						C	BFS	S	G	
45	47	4.5±1.5	18±1	0	180	280	110	810	942	-
				0.5						
				1						
				1.5						
				2						
				3						

본 시험방법은 시멘트 페이스트의 경시변화 시험은 방오기능성 혼화제를 혼입량에 따라 시멘트에 일정비율로 혼입시킨 후 시멘트 페이스트의 슬럼프를 매 30분 간격으로 120분까지 측정하여 경과시간에 따른 슬럼프로스(Slump loss) 시멘트 페이스트의 4방향 직경 평균값을 기준으로 측정하였다. 이때 측정 전 1분간 시멘트 페이스트를 교반기로 미리 교반하여 정치중에 시멘트의 응결에 따른 영향을 제거하였다. 그리고 시멘트 페이스트에 있어서 방오기능성 혼화제의 혼입량에 따른 응결성상을 파악하기 위하여 KS L 5103의 길모어 침(Gilmour needles)법에 의한 시멘트의 응결 시간 시험방법으로 시멘트의 응결시간을 측정하였다.

시멘트페이스트의 비빔은 교반기(Hamilton Beach Model 34-1)에 의해 각 실험재료는 교반속도 제 1속 150rpm으로 60초 동안 비빔 후 120초간 정치시킨 후 제 2속 250rpm으로 60초 동안 균일하게 혼합한 시료를 제작한 미니슬럼프 콘(mini-slump cone)에 투입한 후 1분후에 콘(cone)을 들어 흐름이 정지된 시멘트 페이스트의 직경을 대각선 방향으로 4방향으로 측정하여 평균을 측정한 후 경과시간에 따라 비빔 직후 슬럼프 값에 대한 백분율로 표시했다.

2) 콘크리트

본 시험방법은 굳지않은 콘크리트에서는 슬럼프시험은 KSF2402, 응결시간은 KSF2436에 준하였고, 경화콘크리트에서는 압축강도는 KSF2405, 흡수율은 KSF2456, 동결융해 KSF2456, 염소이온침투율 KSF4926에 따라 행하였다.

① 황산염 침식 저항에 의한 중량 감소를

해양콘크리트의 방오제 혼입량에 따른 화학적 저항성, 즉 해수중에 용존하는 황산염 침식에 영향을 주는 각종 이온들의 침투로 인한 황산염과 같은 화학적 침식에 의한 성능저하 현상을 확인하기 위하여 방오제의 혼입량에 따라 공시체를 제조하여 재령 28일동안 수중 양생후(20℃) 황산 마그네슘(Magnesium Sulfate : MgSO₄·7H₂O) 5%의 수용액을 제조하여 7일, 14일, 28일, 56일, 90일에 걸쳐 시험체를 황산염 수용액에 침적양생(20℃) 시켜 침적 재령에 따른 중량감소율을 측정하여 방오제의 혼입량에 따라 무침가 콘크리트의 중량감소율과 비교하였으며, 황산마그네슘은 국내 D사의 1급 시약을 사용하였다.

② ICP-MES 분석

방오제가 혼입된 시멘트 모르타르의 재령에 따른 용출특성을 파악하여 방오도료의 일반적인 메카니즘과의 유사성을 확인하기 위해 고체 폐기물의 용출시험 방법에 의해 실험을 하였다. 용출금속이온의 분석은 ICP(THERMO JARRELL ASF, Model : IRIS-AP)를 이용하여 Zn²⁺, Cu²⁺, Mg²⁺ 이온을 정량적으로 분석하여 방오기능성의 지속성을 확인하였다.

③ 방오기능성 (해수침지) 시험

해양콘크리트 혼입용 방오기능성 혼화제를 사용한 해양콘크리트의 현장 적용을 확인하기 위하여, 40×40×160mm의 모르타르 시편을 제작하여, 28일간 수중양생시킨 후, 해양침지장소는 보령화력발전소 취수구에 5개월간 해수에 직접 침지시켜 해양 생물이나 어패류의 부착여부를 육안으로 확인 방오성능을 평가하였다.

④ 비빔 및 양생

해양콘크리트 비빔방법에 있어서는 100ℓ 강제팬타입 므서를 이용하였으며 아래의 그림 3.3과 같은 방법을 채택하여 시멘트와 세골재, 고로슬래그미분말을 30초간 건비빔을 한 후 혼합수를 넣고 60초간 비빔하고 조골재를 투입하여, 60초간 비빔하였다. 마지막으로 고성능감수제와 해양콘크리트용 방오제를 넣고 비빔하여 재료의 투입에서 슬럼프측정 및 공시체 제작까지의 총소요시간을 3분 30초로 하였다. 그림 3.1은 콘크리트 비빔방법을 도식적으로 나타낸 것이다.

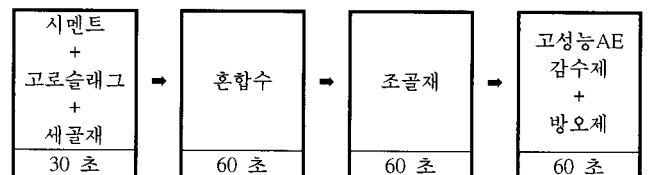


그림 3.1 콘크리트 비빔방법

각 공시체 제작시 실험실 온도는 20±2℃였고, 방오제의 혼입량에 따른 영향을 최소화하기 위하여 격리양생을 실시하였다. 양생온도는 수중 20±2℃였으며, 상대습도 50±5%였다. 표 3.3은 각 실험항목에 따른 공시체의 크기 및 양생조건 및 방법을 나타내었다.

표 3.3 각 공시체의 크기 및 양생방법

시험항목		공시체 크기	시험재령(일)	양생조건
강도 성능	압축강도	φ10×20cm	3, 7, 28, 56	수중양생
	흡수율	4×4×16cm	7, 28, 56	수중양생
내구성	염소이온 침투율	10×10×40 cm	7, 28, 56, 90	염화나트륨 2.5%
	동결융해 저항성	10×10×40 cm	14	수중양생
	황산염 침식저항시험	10×10×40 cm	7, 28, 56	황산염수용액 5%
	방오제	해수침지시험	4×4×16cm	5개월

4. 실험결과와 분석 및 고찰

4.1 시멘트페이스트

1) 응결시간

표 4.1과 그림 4.1은 방오제를 혼입한 시멘트 페이스트의 유동특성 및 경과시간에 대한 시멘트의 기초물성을 파악하기 위하여 시멘트 중량대비 0~3.0wt%의 9가지의 범위로 응결시간을 측정하여 결과를 나타내었다.

방오제의 혼입량이 증가할수록 시멘트 페이스트의 응결시간은 그림 4.1과 같이 완만한 응결시간의 증가를 보이고 있으며, ASTM C 494에서 제시하고 있는 응결시간 규정에 대하여 방오제의 혼입 1.5%까지는 만족하고 있으나 1.5%이상 혼입시에는 규격시간을 벗어나고 있어 사용이 적합하지 못한 것으로 나타났다. 응결이 지연되는 것은 혼입된 규불화염계 방오제의 기본 물성으로써 CuF_2 , ZnF_2 , MgF_2 등의 미세 불용성 금속염을 생성하여 시멘트입자 표면을 둘러싸게 되어 물과의 수화를 지연시킴에 의한 것으로 사료된다.

표 4.1. 방오제의 혼입량에 따른 시멘트 페이스트의 응결시간

방오제 혼입율(%)		0	0.5	1.0	1.2	1.5	1.8	2.0	2.5	3.0
		응결시간 (t:m)	초결	6:30	9:25	10:00	10:35	10:39	10:50	11:25
	종결	9:50	12:20	13:04	13:30	13:46	14:25	14:50	15:30	15:45
0%대비 지연시간 (t:m)	초결	-	2:55	3:30	4:05	4:09	4:20	4:55	5:18	5:25
	종결	-	2:30	3:14	3:40	3:56	4:35	5:00	5:40	5:55

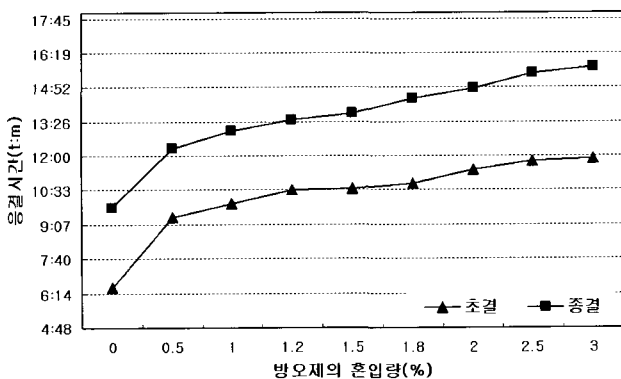


그림 4.1 방오제를 혼입한 시멘트페이스트의 응결시간

2) 미니 슬럼프

방오제의 혼입량에 따른 시멘트 대비 0~3wt%까지 혼입하여 시멘트 페이스트의 유동특성을 확인하여 위하여 미니슬럼프 로스(mini-slump loss)를 0분에서 120분까지 30분 간격으로 측정하였다. 표 4.2와 그림 4.2에서 나타난 바와 같이 경시변화 30분에서는 대체적으로 비슷한 유동성을 보이고 있으나 60분 경과부터는 무첨가 시멘트 페이스트에 비해 방오제의 혼입량이 증가함에 따라서 유동성이 증가하는 경향을 보이고 있다. 특히 120분경과에서는 무첨가 시멘트페이스트에 비해 방오제의 혼입량 3%에서는 12% 정도증가 된 미니슬럼프 유동성을 보여주고 있다.

이러한 현상은 시멘트 수화반응시 고알칼리 환경에서 혼입된 방오제의 성분 중 규불화염(SiF_6)이 불용성 금속화합물(CuF_2 , MgF_2 , ZnF_2) 형태의 미세 입자를 형성하고 높은 알칼리에서 안정화하려는 경향으로 판단된다.

표 4.2 방오제의 혼입량에 따른 미니 슬럼프(%)

방오제 혼입율(%)	경과시간 (분)				
	0	30	60	90	120
0	100	67	38	35	28
0.5	100	68	38	35	28
1.0	100	65	46	40	36
1.2	100	66	45	42	34
1.5	100	67	47	41	35
1.8	100	64	49	40	36
2.0	100	70	49	44	34
2.5	100	72	52	43	37
3.0	100	74	53	47	40

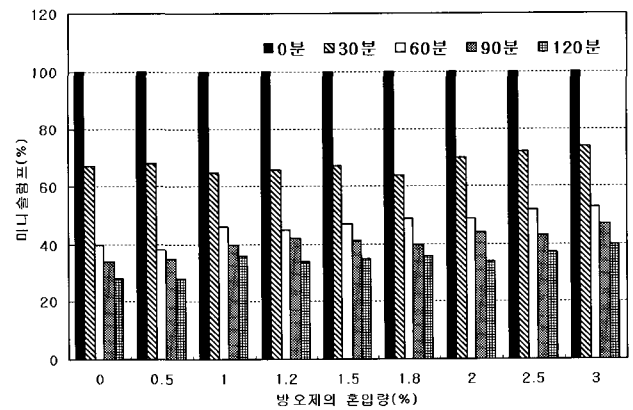


그림 4.2 방오제를 혼입한 시멘트페이스트의 미니슬럼프

4.2 굳지않은 콘크리트

1) 슬럼프

KS F 2402에 의거하여 무첨가 콘크리트 및 방오제의 혼입량에 따라 콘크리트의 슬럼프를 측정하였고, 슬럼프 로스(%)를 측정하여 표 4.3과 그림 4.3에 그 결과를 나타내었다. 그림 4.3에서 무첨가 콘크리트의 슬럼프 로스는 초기 30분까지 53%로 크게 감소하였고, 120분에서는 21%로 나타났다. 반면에 방오제를 혼입한 경우 슬럼프 로스는 현저히 개선되었고, 특히 방오제의 혼입량 1.0%의 경우 120분에서 31%의 로스율(%)를 유지하는 것으로 나타났다. 한편, 방오제의 혼입량이 증가함에 따라서 슬럼프 로스는 무첨가 콘크리트보다 낮게

나타남으로써 유동성이 개선됨을 알 수 있다. 이러한 결과는 방오제가 시멘트 수화반응 초기단계에서 시멘트 페이스트의 초결 및 종결시간이 지연시켜 콘크리트의 슬럼프 로스(Slump loss)를 감소시키는 것으로 사료된다.

2) 응결시간

방오제를 시멘트 대비 0~3wt%까지 혼입하여 관입저항시험에 의한 초결 및 종결시간의 결과를 표 4.4와 그림 4.4에 나타내었다. 그림 4.4에서 무첨가 콘크리트의 초결 및 종결시간은 각각 5시간 13분 및 8시간 16분으로 측정되었고 방오제의 혼입으로 초결 및 종결시간이 지연되었으며, 혼입량이 증가함에 따라 지연현상이 더욱 크게 나타났다. 이와 같이 방오제의 혼입으로 초결 및 종결시간이 지연되는 이유는 시멘트 수화반응 초기에 생성되는 Ca(OH)₂가 시멘트와 반응하기 전에 규불화염이 먼저 반응하여 CuF₂, MgF₂, CuF₂ 및 기타 수화생성물이 생성되었기 때문으로 사료된다. 따라서, 해양 콘크리트 구조물의 시공현장에서 방오제를 사용하여 무첨가 콘크리트의 초결 및 종결시간보다 8시간 이상 지연시키는 경우에는 공사기간의 지연을 초래할 수 있기 때문에 응결시간의 측정 결과로부터 방오제를 안정적으로 사용할 수 있는 양은 시멘트 대비 1.5wt% 이하임을 알 수 있었다.

표 4.3. 방오제의 혼입량에 따른 콘크리트의 슬럼프(%)

방오제 혼입율(%)	경과시간(분)				
	0	30	60	90	120
0	100	53	37	25	21
0.5	100	48	39	35	28
1.0	100	71	56	36	31
1.5	100	69	49	34	26
2.0	100	77	54	42	32
3.0	100	84	56	48	31

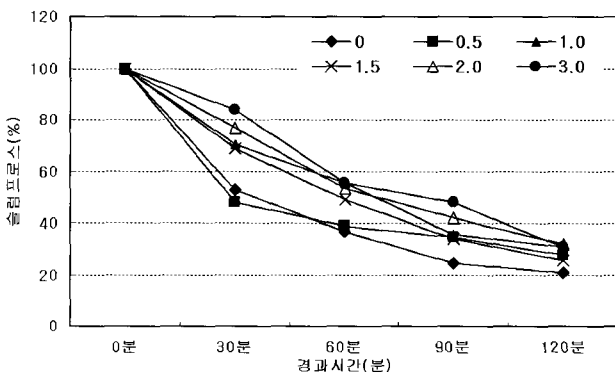


그림 4.3 방오제를 혼입한 콘크리트의 슬럼프로스(%)

표 4.4. 방오제의 혼입량에 따른 응결시간

방오제 혼입율(%)	응결시간(시:분)		Plain 대비 지연시간(시:분)	
	초결	종결	초결	종결
0	5:13	8:16	-	-
0.5	8:03	10:53	2:50	2:37
1.0	9:01	11:51	3:46	3:34
1.5	10:26	13:40	5:13	5:24
2.0	14:35	18:00	9:22	9:44
3.0	18:12	21:46	12:59	13:30

3) 공기량

KS F 2421에 의거하여 방오제의 혼입량에 따른 굳지않은 콘크리트의 공기량을 측정하였고, 그 결과를 표 4.5와 그림 4.5에 나타내었다.

방오제를 혼입한 굳지않은 콘크리트는 다소 감소된 결과를 나타내었으며, 혼입량의 증가에 따라서 좀 더 감소되는 경향을 보였다. 그러나 60분경과 후의 공기량은 유의적인 차는 없는 것으로 나타났다 따라서 무첨가 콘크리트 대비 공기량 차는 ±0.5% 이하로 방오제의 현장 적용에 문제점은 없을 것으로 사료된다.

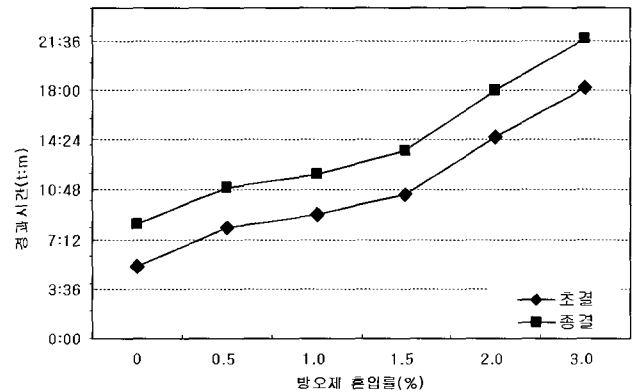


그림 4.4 방오제를 혼입한 콘크리트의 응결시간

표 4.5. 방오제의 혼입량에 따른 공기량 및 비빔온도

방오제 혼입율(%)	공기량(%)		비빔온도(°C)
	0분	60분	
0	4.9	3.0	22
0.5	4.8	3.2	22
1.0	4.6	3.6	22
1.5	4.4	3.4	23
2.0	4.3	3.2	23
3.0	4.5	3.8	23

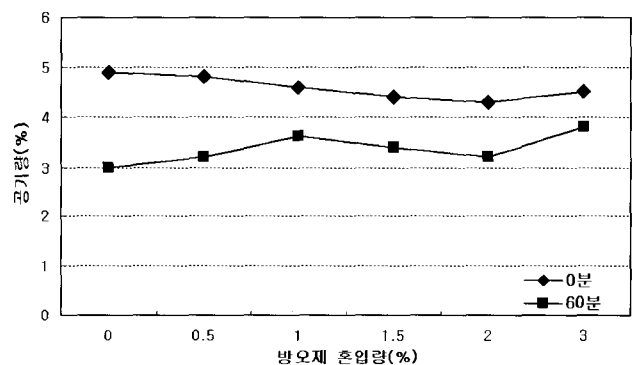


그림 4.5 방오제를 혼입한 콘크리트의 공기량(%)

4.3 경화 콘크리트

1) 압축강도

표 4.6와 그림 4.6은 방오제의 혼입량을 변화시켜 제조한 콘크리트 공시체의 3, 7, 28, 56일 압축강도 시험결과를 나타내었다. 초기 3일 압축강도에서 방오제를 혼입한 콘크리트 공시체는 무첨가 콘크리트보다 다소 감소하였으며, 방오제의 혼입량이 증가하면서 점진적으로 감소되었다. 반면에 7일 이후

부터는 무첨가 콘크리트는 압축강도보다 방오기는성 혼화제를 혼입한 콘크리트의 압축강도가 더 높게 나타남으로써 재령별 강도발현율이 무첨가 콘크리트보다 높게 나타났다. 특히 28일강도에서는 ACI기준과 국내의 해양콘크리트 기준을 만족시키며, 혼입량이 1.0%의 경우 압축강도가 가장 큰 값을 보여주고 있다. 무첨가 콘크리트에 비해 강도증진 효과가 나타나는 것은 방오제의 혼입에 의한 미세한 CaF_2 , CuF_2 , ZnF_2 및 SiO_2 가 생성되기 때문이다. 이러한 반응생성물은 1 μm 이하의 미립자로서 시멘트 경화체의 공극을 물리적으로 충전하는 역할을 하게 된다. 또한 생성된 SiO_2 는 반응성을 가진 비정질이므로, 시멘트 수화시 생성되는 C-S-H gel의 생성에 있어서 SiO_2 원의 추가적인 공급에 의해 C-S-H gel의 생성을 촉진시켜 화학적인 작용으로 인해 시멘트 경화체가 유기적으로 결합되어 강도증진에 기여하는 것으로 사료된다.

표 4.6 방오제 혼입량에 따른 콘크리트의 압축강도(MPa)

방오제 혼입율(%)	재령(일)			
	3	7	28	56
0	17.4	27.3	41.0	48.1
0.5	16.6	27.2	42.2	51.6
1.0	16.7	28.1	43.8	52.6
1.5	15.4	27.2	41.1	51.7
2.0	13.7	26.2	41.1	50.1
3.0	9.1	18.7	39.2	50.0

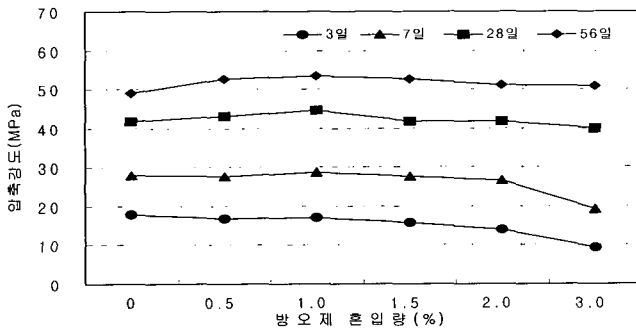


그림 4.6 방오제를 혼입한 콘크리트의 재령별 압축강도

2) 흡수율

KS F 2451에 의거하여 방오제를 혼입하여 제조한 모르타르의 흡수율 시험결과를 표 4.7와 그림 4.7의 (a), (b), (c)에서 재령별로 나타내었다. 그림 4.7의 (a) 재령 7일에서 방오제를 혼입한 모르타르의 흡수율은 무첨가 콘크리트와 비슷하게 나타나고 있다. 한편, 재령 28일과 56일에서는 무첨가 콘크리트에 비해서 방오제를 혼입한 모르타르의 흡수율은 혼입량이 증가함에 따라서 흡수율은 감소하는 경향을 보이고 있다. 이에 따라서 방오제의 혼입으로 무첨가 콘크리트는 초기 재령에서 압축강도 및 흡수율에 큰 변화가 없지만, 장기 재령이 되면 해양콘크리트 혼입용 방오제의 혼입으로 흡수율이 개선되는 결과를 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

표 4.7 방오제의 혼입량에 따른 재령별 흡수율(%)

방오제 혼입율(%)	재령(일)								
	7			28			56		
	1시간	5시간	24시간	1시간	5시간	24시간	1시간	5시간	24시간
0	106.1	108.0	109.8	102.5	104.4	106.7	101.7	103.3	104.8
0.5	105.9	107.7	109.5	102.4	104.2	106.1	101.7	102.8	104.6
1.0	105.9	107.6	109.4	102.1	103.8	105.9	101.5	102.7	104.4
1.5	105.7	107.7	109.2	102.0	103.6	105.6	101.5	102.9	104.4
2.0	105.7	107.3	108.9	102.1	103.4	105.5	101.3	102.8	104.2
3.0	105.7	107.2	108.7	102.0	103.3	105.3	101.3	102.6	103.8

3) SEM 분석(수화생성물의 관찰)

방오제를 혼입한 굳지않은 콘크리트 및 콘크리트 공시체의 압축강도와 흡수율을 측정된 결과로부터 방오제의 적정 혼입량은 1wt%임을 알 수 있었다. 따라서 방오제를 무첨가(0wt%) 콘크리트와 1wt% 혼입한 콘크리트 공시체의

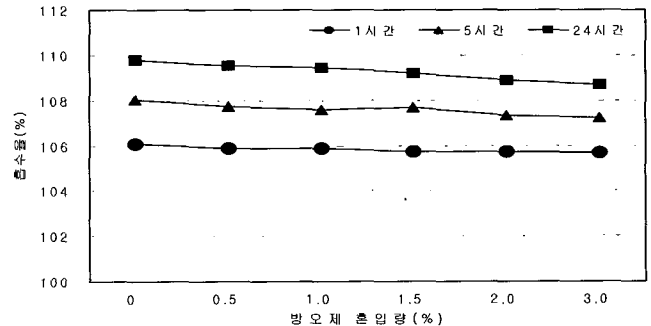


그림 4.7 방오제를 혼입한 콘크리트의 흡수율(a) -재령 7일

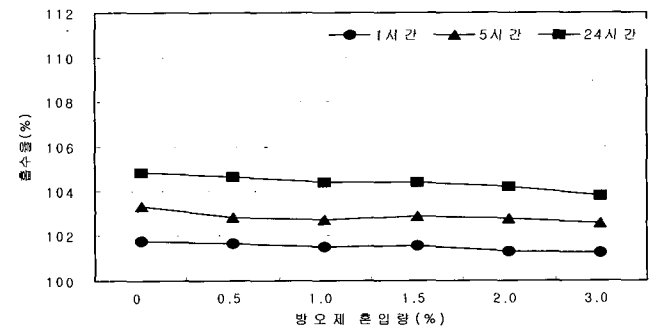


그림 4.7 방오제를 혼입한 콘크리트의 흡수율(b) -재령 28일

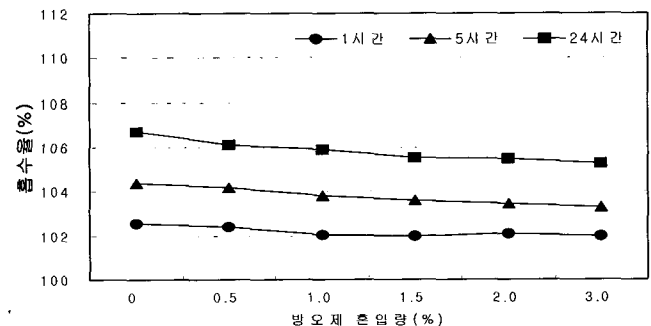


그림 4.7 방오제를 혼입한 콘크리트의 흡수율(c) -재령56일

시험을 경시변화(1. 3. 6. 12. 24. 48hr)에 따라서 시료를 채취하여 아세톤으로 수화정지를 시킨 후 SEM으로 수화생성물을 관찰하였고, 그 결과를 그림 4.8에 나타내었다. 그림 4.8의 0wt%에서 시멘트의 C_3A 및 C_3S 의 수화반응에 의해 생성

된 수화생성물이 관찰되고 있으며, 미수화된 시멘트 광물도 다량 분포되어 있는 것을 관찰할 수 있다. 한편, 그림 4.8의 1.0wt%에서는 무첨가 콘크리트에서 관찰되는 시멘트 수화생성물과는 달리 판상의 Ca(OH)₂와 에트링자이트(Ettringite)로 보이는 로드형태의 침상이 관찰되었으며, 모노설페이트(Mono sulfate)가 관찰되었다. 따라서 규불화염의 반응으로 다량 생성된 금속염이방오제의 혼입으로 콘크리트의 수화생성물을 치밀한 구조로 만들어 콘크리트 공시체의 압축강도 및 흡수율이 무첨가 콘크리트보다 높게 나타난 것으로 사료된다.

4) 염소이온 침투율

표 4.8와 그림 4.9은 KSF 4926(6.13)의 시험방법을 사용하여 재령에 따른 방오제의 혼입량에 따른 재령별 염소이온 침투율의 결과를 나타냈다. 재령 3일, 28일, 56일, 90일의 장기간에 걸쳐 측정된 결과 초기재령인 3일에서는 무첨가 콘크리트와 거의 비슷한 침투율을 보이고 있지만, 재령이 증가할수록 방오제의 혼입량이 증가에 따라서 무첨가 콘크리트에 비해 염소이온 침투율이 감소한다는 것을 알수 있었다. 이와 같이 방오제를 혼입한 경화체가 무첨가 콘크리트에 비해 염소이온 침투 억제효과가 나타나는 것은 불용성 미세 CaF₂, CuF₂, ZnF₂ 의 생성으로 인하여 경화체의 공극을 물리적으로 충전하는 역할을 하게 됨으로써 이러한 작용으로 인해 콘크리트 구조체 내부가 치밀하게 되어 염소이온의 침투를 억제시키는데 역할을 하는 것으로 판단된다.

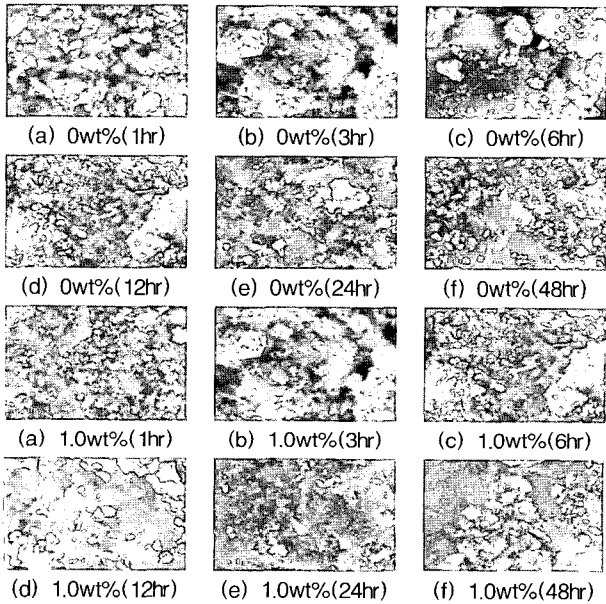


그림 4.8 방오제의 혼입량에 따른 SEM

표 4.8 방오제의 혼입량에 따른 염소이온 침투율(%)

방오제 혼입율(%)	재령(일)			
	7	28	56	90
0	100	100	100	100
0.5	87.4	83.4	80.4	78.5
0.7	85.6	70.5	65.5	63.2
1.0	79.8	68.2	63.1	56.0
1.2	78.7	65.3	58.7	50.6
1.5	81.6	60.5	50.7	44.3
2.0	80.1	53.5	49.8	41.7

5) 동결융해 저항성에 의한 상대동탄성계수

표 4.9와 그림 4.10은 방오제의 혼입량에 따른 콘크리트 공시체의 급속동결융해 시험을 통해 얻어진 상대 동탄성계수의 결과를 나타낸 것이다. 그림 4.10에서 무첨가 콘크리트의 경우 상대 동탄성계수는 235사이클에서 60% 이하로 나타났지만, 방오제를 혼입한 콘크리트는 상대적으로 높은 동결융해 저항성을 보였다. 특히 혼입율 1.0%에서 상대적으로 가장 높은 동결융해 저항성을 나타내었다. 이것은 방오제의 주성분인 규불화염이 시멘트와 반응하여 콘크리트의 내부공극에 수화물을 생성시켜 수밀해졌기 때문으로 사료된다. 반면에 방오제의 혼입량이 1.5% 이상되면 상대동탄성 계수는 오히려 감소함으로써 방오제 혼입율이 콘크리트의 동결융해에 대한 내구성에 변수임을 알 수 있었다.

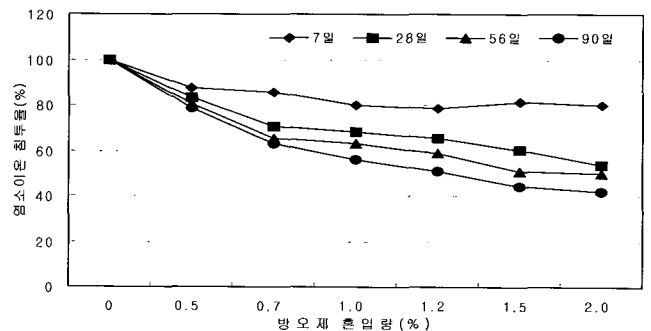


그림 4.9 방오제를 혼입한 콘크리트의 염소이온 침투율(%)

표 4.9 급속 동결융해 시험에 의한 상대동탄성계수(%)

방오제 혼입율(%)	동결융해 반복횟수(Cycle)											
	0	35	70	105	140	175	200	235	270	300	350	400
0	100	98	93	90	85	77	66	55	-	-	-	-
0.5	100	99	97	95	92	89	82	76	68	58	-	-
1.0	100	100	99	98	97	95	94	90	85	79	67	55
1.5	100	100	98	97	96	93	89	81	74	64	52	-
2.0	100	98	97	95	92	87	79	72	64	55	-	-
3.0	100	97	95	92	88	82	75	65	58	50	-	-

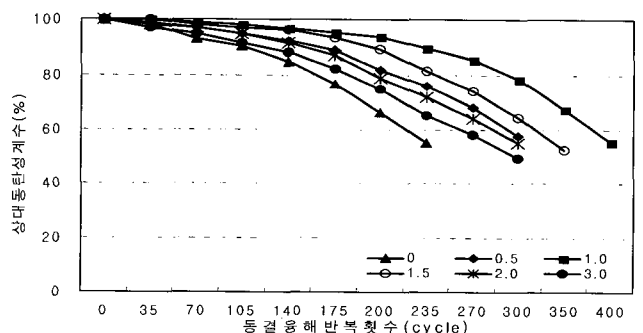


그림 4.10 방오제를 혼입한 콘크리트의 상대동탄성계수(%)

6) 황산염 침식에 의한 중량감소율

표 4.10과 그림 4.11는 방오제 혼입량에 따른 황산염 침식에 따른 중량 감소율의 결과를 재령에 따라 나타내었다.

초기 3일과 7일 재령에서는 방오제의 혼입량에 따라 무첨가 콘크리트와 중량감소율이 비슷한 결과를 보이지만 28일에

서는 혼입율이 증가할수록 황산염에 의한 중량 감소율이 무침가 콘크리트에 비해 재령이 증가할수록 중량감소율이 작아지는 경향을 보여주고 있으며, 특히 황산염 침지 재령 56일에서 혼입율 3.0wt%에서는 중량감소율이 무침가 콘크리트에 비해 5%이상 작아지는 것으로 나타났다.

이것은 방오제가 콘크리트의 공극속에 고르게 분포하여, 황산염 공격에 대해 저항력을 보여주는 결과로 사료된다.

7) 방오기능성(해수침지시험)

방오제의 혼입량에 따른 해수 침지용 콘크리트 시편을 제작하여 5개월간 해수에 직접 침지시켜 해양생물의 부착정도를 확인하기 위한 방오성능을 평가하였으며, 이에 대한 결과는 그림 4.12과 같다. 방오제를 혼입하지 않은 무침가 콘크리트(a)에서는 표면에 해초로 사료되는 해양생물이 넓은 면적에 대해 부착되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. 0.5wt% 혼입한 (b)에서도 일부 해초가 발견되는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 방오제의 방오성능을 발휘할 수 있을 정도의 양이 혼입되지 않았기 때문으로 사료된다. 하지만, 방오제의 혼입에 따른 방오성능은 해초의 부착면적을 보게 되면 어느 정도의 효과는 있는 것으로 사료된다. 그리고, 방오제의 혼입량이 1.0wt%이상에서는 일부 해초의 흔적이 관찰될 뿐 해초의 서식 흔적도 발견되지 않았다.

표 4.10 방오제 혼입량에 따른 황산염의 중량감소

방오제의 혼입율(%)	재령(일)			
	0	7	28	56
0	100	98.8	97.6	94.6
0.5	100	99.0	98.2	96.5
1.0	100	99.2	99.0	98.7
1.5	100	99.3	99.0	98.2
2.0	100	99.3	99.1	98.8
3.0	100	99.4	99.1	99.0

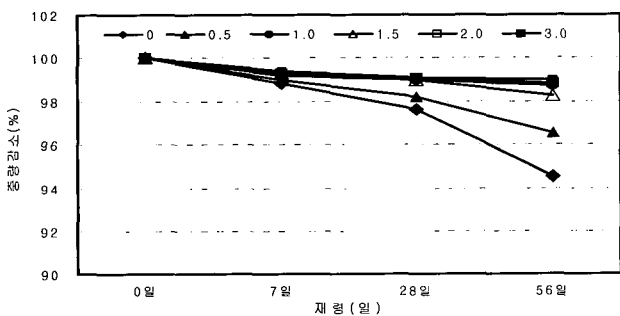


그림 4.11 황산염에 의한 중량감소(%)

따라서, 방오제의 혼입량이 1.0wt%이상이면 방오제로서의 성능을 확연하게 발휘되는 것을 확인할 수 있었으며, 2.0wt% 이상 혼입시에는 그 성능이 더욱 더 발휘 되었다. 이와 같이 해양생물의 서식을 억제할 수 있는 것은 시멘트의 수화반응 시 생성되는 Ca₂⁺이온과 알칼리 분위기하에서 반응하게 되면서 불용성의 ZnF₂의 생성에 따른 것으로 사료된다. 따라서,

Zn₂⁺이온 자체가 갖는 항균성과 F⁻이온의 강한 결합에 의해 미생물이 성장할 수 있는 환경을 제공하지 않게 된다. 따라서 미생물이 존재하지 않는 환경하에서는 해양 미생물을 먹이로 하여 서식하는 생물이 존재하기 어렵게 된다. 이에 따라 해양생물의 분비물과 같은 해양 식물의 영양공급원이 부족하게 되어 해초와 같은 해양식물도 서식하기 어렵게 된다. 또한 규불화아연의 혼입량이 증가할수록 생성되는 ZnF₂의 양이 증가하게 되며, 시멘트 경화체가 수화가 진행될수록 경화체 내부는 더욱더 치밀하게 되어 방오제가 해수와의 접촉을 억제시킴으로 인해 급속한 이온으로의 해리를 방지하기 때문에 지속적으로 방오성능을 발휘할 수 있는 것으로 사료된다.

8) ICP-MES 분석

표 4.11과 그림 4.13는 방오제를 시멘트 중량대비 0~2wt%까지 혼입하여 폐기물 측정방법에 따라 시험체를 제조하여 재령 28일동안 수중에서 격리 양생 후 아세톤용액으로 수화정지시킨 후 진탕기를 사용하여 6시간동안 용출시험을 하여 Zn₂⁺, Cu₂⁺, Mg₂⁺ 이온 대해서 용출량을 분석한 결과를 나타내었다.

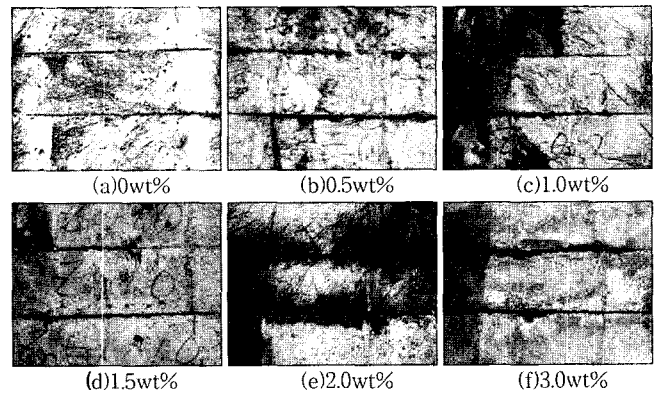


그림 4.12 해수침지시험에 의한 해양 생물 부착정도

표 4.11과 같이 3가지 이온에 대해 방오제의 혼입량에 따라 원소의 함유량이 증가하고 있음을 확인할 수 있었다. Zn₂⁺이온의 경우 용출량이 0.35mg/l 이하로 매우 작은 용출량을 나타내었다. 방오제의 혼입량에 따라 용출량은 변화하였으나, 용출량이 매우 작아 기존의 용출특성보다는 경화체 내에서 장기간 보존되어 안정된 수화물 형태로 존재함으로써 해양생물의 서식 및 부착을 방지하며 방오성능을 지속적으로 유지할 수 있을 것으로 사료된다.

표 4.11 방오제의 혼입량에 따른 이온 용출량 (ppb)

구분	방오제의 혼입율(%)			
	0	0.5	1.0	2.0
Mg	1.05	13.1	13.7	17.7
Zn	1.29	35.6	51.9	73.3
Cu	0.8	3.6	4.1	4.4

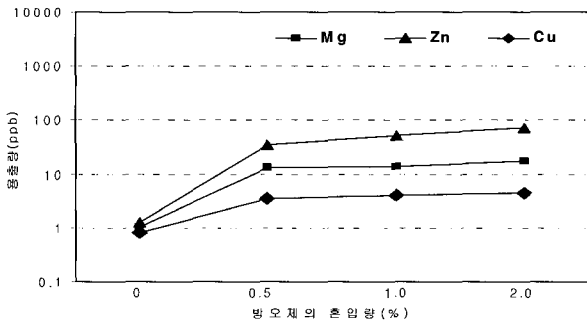


그림 4.13 방오제의 혼입량에 따른 이온 용출량(ppb)

5. 결론

본 연구에서 콘크리트의 강도 특성과 내구성, 방오기능성에서 내부공극을 충전하여 콘크리트의 수밀성을 향상 시키고 방오성능을 나타냄으로서 기능성 방오제로서 사용이 가능하리라 기대되며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 방오제를 혼입한 콘크리트의 응결시간은 무첨가 콘크리트보다 지연 되었으며, 혼입량이 증가할수록 지연효과는 더욱 커졌다. 또한 방오제의 혼입으로 공기량에 영향을 미치지 않는다는 것을 확인하였고, 슬럼프에서도 콘크리트의 유동성을 유지시켜 경시변화에 따른 슬럼프로스를 10%이상 개선시켰다.
- 2) 경화 콘크리트의 SEM사진을 관찰한 결과에서 방오제를 혼입한 콘크리트에서 무첨가 콘크리트보다 치밀한 구조를 갖고 있어 압축강도에서 무첨가 콘크리트보다 방오제를 1wt% 혼입한 콘크리트의 28일에서 7%, 56일에서는 9%이상 향상 되었으며, 흡수율도 무첨가 콘크리트보다 다소 감소되었다.
- 3) 동결융해 저항성에 대한 상대동탄성계수는 방오제의 혼입으로 개선되었고, 염소이온 침투율과 황산염 침식에 의한 중량감소율에서 방오제 혼화제 증가에 따라서 무 첨가 콘크리트에 비해 감소된다는 것을 볼 수 있었다.
- 4) 해양침지시험 결과, 방오제를 1.0wt% 이상 혼입한 콘크리트에서 해양 생물의 부착을 크게 억제될 수 있으며, ICP-MES를 측정한 결과 방오성능을 지속시킬 수 있을 것으로 판단 된다.

참고 문헌

1. 노재성, Cement와 弗素化學, 시멘트, pp. 51-60 (1997)
2. Byong-Ky Lee, Do-su Kim 외2명 "Studies on the Synthesis of Fluorosilicates and Reactivity of Raw Materials-Fluorosilicic Acid" The 9th Symposium on Chem.Eng. Kyushu-Daejon/Chungnam, pp. 229-230 (1996)
3. A. M. Neville, Properties of Concrete, Longman, pp.490-495
4. 한국콘크리트학회, 콘크리트 혼화재료, 기문당, 1997. 3, pp.134-142
5. 최익창, "해양 구조물의 장기 내구성에 대한 고찰" 목포 해양대학교논문집.Vol6, No.3, pp.115 -126, 1991.1.
6. P. Kumar Mehta, Concrete Structure, Properties, and Materials, Prentice Hall, pp.17-41
7. Peter H.Emmons, Concrete Repair and Maintenance Illustrated, pp 22-27
8. Geoff Mays, Durability of Concrete Structures, Investigation, Repair, Protection pp. 3-15
9. 정용, "해수 환경하 콘크리트 경화체의 동결융해 저항성에 관한 연구" 한국콘크리트 학회, Vol4, No3, pp 157~166
10. L. Fernandez et al. Mechanical properties abrasion resistance, and chloride permeability of concrete incorporating granulated blaste-furnace slag, Cem, Con's, Aggr, 1991, pp 87-100