



불소-실리카 복합형 균열저감제가 첨가된 콘크리트의 재료 특성과 수축균열 저항성

이만익¹⁾ · 박종화¹⁾ · 남재현¹⁾ · 김도수^{2)*} · 김재온³⁾

¹⁾대전대학교 건축공학과, ²⁾(주)트라이포드, ³⁾신월종합건설(주)

Material Properties and Shrinkage Crack Resistance of Concrete Produced with Fluorine-Silicate Hybrid Type Crack Reducing Agent

Man-Ik Lee¹⁾, Jong-Hwa Park¹⁾, Jae-Hyun Nam¹⁾, Do-Su Kim^{2)*}, and Jae-On Kim³⁾

¹⁾Dept. of Architectural Engineering, Daejeon University, Daejeon 300-716, Korea

²⁾Tripod Co. Inc., Daejeon 305-308, Korea

³⁾Shin Wall Co. Ltd., Daejeon 302-170, Korea

ABSTRACT In this study, fluorine-silicate hybrid type crack reducing agent(FS) consisted of fluorine and silicate compounds applied to concrete mix(specification : 25-30-18) between 0.5% and 2.0% at intervals of 0.5% based on cement weight. Experiments for material properties of concrete such as slump, air content and bleeding with elapsed time were performed. Experiment and elucidation for shrinkage crack resistance as well as adiabatic hydration temperature were also carried out. It was appeared that FS addition contributed to lower bleeding and hydration temperature without disturbance of fresh properties of concrete such as slump and air content compared to non-added concrete. Especially, shrinkage crack resistance of concrete resulted from plastic and drying shrinkage could be effectively reduced by the addition of FS ranging from 1.0% to 1.5%.

Keywords fluorine-silicate hybrid, crack reducing agent, material properties, shrinkage crack resistance

1. 서 론

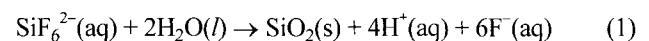
최근 불화규산, 불소화합물 등 무기 불소계 공정부산물 발생에 따른 환경오염문제 해결과 재활용을 위한 노력이 중요한 현안으로 대두되고 있다^{1,2)}. 따라서 이러한 목적을 달성하기 위하여 각종 재활용 기술 및 제조시설 등이 개발되고 있으며, 현재에도 끊임없는 기술개발의 노력이 시도되고 있다. 한편, 콘크리트 구조물에서 균열의 발생은 피할 수 없으나, 허용치를 초과할 경우 콘크리트 구조물의 보수보강의 비용뿐만 아니라 복구기간 동안 등의 손실이 크다. 그러므로 콘크리트의 균열을 효율적으로 저감함으로써 구조물의 내구력 손상을 최대한 억제하기 위해서는 균열이 피할 수 없는 문제점이라는 인식보다는 콘크리트 시공 초기단계에서 발생될 수 있는 균열을 효과적으로 제어할 수 있는 관련기술의 개발이 시급한 실정이다^{3,4)}.

이에 본 연구에서는 무기 불소계 공정부산물의 하나인 불화규산을 활용하여, 물에 의한 가수분해 및 금속염과의 반응을 통해 불소-실리카 복합형 균열저감제(fluorine and

silicate hybrid type crack reducing agent, 이하 FS로 표기함)를 제조하고, 배합강도 30 MPa로 설계된 콘크리트에 FS의 첨가율을 변수로 적용하여 경화 전·후 콘크리트의 재료특성 및 소성수축 및 건조수축 균열 저항성에 미치는 효과를 파악하고자 하였다.

2. 작용 기구

불화규산(H_2SiF_6)은 물에 용해된 수용액 상태에서는 수소이온과 규불화이온(SiF_6^{2-})으로 존재되며, 특히 규불화이온은 식 (1)과 같이 물에 의한 가수분해를 통해 자유불소이온과 실리카로 해리되는 특성과 2가 금속염과의 반응을 통해 규불화염($MSiF_6$)으로 전이되어 수용액중에서 금속이온(M^{2+})과 규불화이온(SiF_6^{2-})으로 각각 해리되는 특성을 나타낸다.



이러한 규불화염을 주성분으로 하는 FS를 콘크리트에 첨가하면 강알카리 상태(pH ≥ 12)인 시멘트-물계에서 규불화염에서 비롯된 규불화이온(SiF_6^{2-})이 실리카와 불소이온으로 2차적으로 해리되며, 이 중 실리카는 칼슘실리케이트의 수화생성물인 $Ca(OH)_2$ 와 반응하는 포졸란 반응에

*Corresponding author E-mail : kds@tripod2003.co.kr

Received January 27, 2006, Accepted June 30, 2006

©2006 by Korea Concrete Institute

참여하고, 불소이온은 경화 콘크리트에 최밀 충전효과를 부여하는 미세한 난용성 금속불화물(MF₂)의 생성반응에 참여한다. 이러한 특성을 통해 규불화염이 첨가된 콘크리트는 불소-실리카 각각의 작용에 의해 수밀성 향상, 강도 증진 및 경화 전·후 재료수축에 의한 저항성을 향상시키는 특성을 발휘하며, 또한 열역학적 흡열반응(H>0)인 난용성 금속불화물의 생성과정을 통해 시멘트의 수화열이 저감되는 효과가 알려지고 있다⁵⁻⁷⁾.

3. 실험 계획 및 배합

실험배합은 강도 30 MPa을 대상으로 국내 주요 레미콘사에서 플라이애쉬(FA)를 치환한 2성분계 배합을 검토하여 플라이애쉬의 치환율이 10%인 것을 채택하였다. 이에 FS가 첨가되지 않은 배합과 시멘트 중량 대비 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0% 각각 첨가된 배합으로 구분하였으며, 이를 요약하여 Table 1에 제시하였다. 시멘트는 비중 3.15, 분말도 3,300 cm²/g의 1종 보통포틀랜드 시멘트이고, 플라이애쉬는 하동산이며, 비중은 2.20, 분말도 4200 cm²/g, 강열감량 3.5%의 것을 사용하였다. 잔골재는 비중 2.46 및 굵은 골재(쇄석)는 2.60을 사용하였다. 기본 특성은 Table 2에 나타나 있으며, 본 연구의 균지 않은 콘크리트와 경화 콘크리트의 실험 항목 및 평가 방법은 Table 3과 같다.

4. 실험 결과 및 고찰

4.1 균지 않은 콘크리트의 특성

FS의 첨가 유무에 따른 콘크리트의 슬럼프와 슬럼프 로스에 대한 시험 결과는 Fig. 1과 같다. FS를 첨가하지 않은 콘크리트(30-S-0.0)의 초기 슬럼프는 18.2 cm로 측정되었으나, FS의 첨가율이 증가됨에 따라 소폭 증가하는 경

향을 보였다. 슬럼프 로스는 FS의 첨가율 증가에는 큰 영향을 받지 않는 것으로 확인되었으나 무첨가 콘크리트에 비해 다소 슬럼프 로스가 커지는 것으로 나타났다. 이는

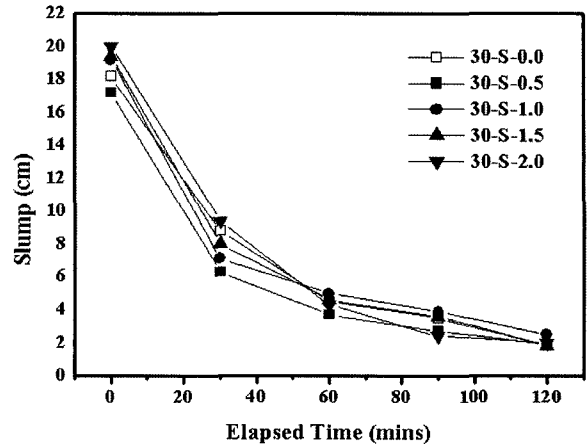


Fig. 1 Slump of concrete with elapsed time

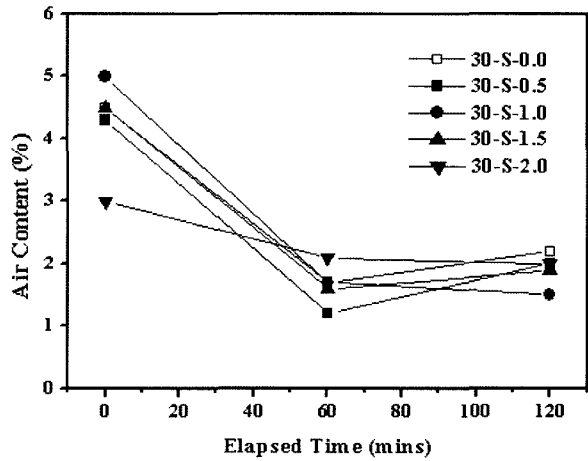


Fig. 2 Air content of concrete with elapsed time

Table 1 Mix proportions of concrete used in this study

W/B (%)	Sample name	Unit weight(/)						Adding ratio of FS (C×%)	S/a (%)
		C	FA	S	G	W	FS		
40.0	30-S-0.0	387	43	779	914	170	0.00	46	
	30-S-0.5						1.94		
	30-S-1.0						3.87		
	30-S-1.5						5.81		
	30-S-2.0						7.74		

Table 2 Fundamental properties of FS

Components ingredient	Appearance	pH	Specific gravity
Fluorine compound, silicate, inorganic nitrate compound	Dark brown, aqueous solution	3.2~3.4	1.15±0.05

Table 3 Evaluation items of concrete

Fresh concrete	Hardened concrete	Others
<ul style="list-style-type: none"> ·Slump (KS F 2401) ·Air content (KS F 2421) ·Bleeding (KS F 2414) ·Setting time (KS F 2436) 	<ul style="list-style-type: none"> ·Compressive strength (3, 7, 28 56 days) (KS F 2405) ·Shrinkage crack (size : 100×100×1.5 cm plate type mold) 	<ul style="list-style-type: none"> ·Adiabatic hydration temperature (size: 30×30×30 cm)

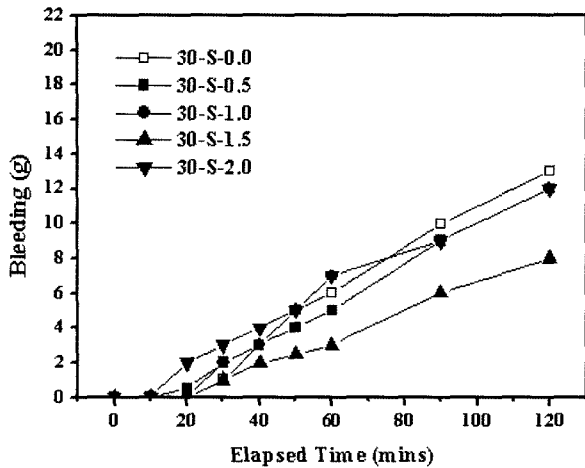


Fig. 3 Bleeding of concrete with elapsed time

FS에 함유된 규불화염이 알칼리 상태의 시멘트-물계에서 해리되어 난용성 금속불화물의 생성을 유도함으로써 콘크리트의 반죽질기(consistency)가 저하된 것으로 판단된다. FS의 첨가율에 따라 콘크리트의 공기량을 측정된 결과는 Fig. 2와 같이 공기량은 무첨가시 4.5%, FS가 첨가된 경우 3~6% 범위에서 관찰되었다. 따라서 공기량 경시 변화는 FS의 첨가 유무에 큰 영향을 받지 않는 것으로 확인되었다. FS 첨가 유무에 따라 측정된 콘크리트의 블리딩량은 Fig. 3과 같이 측정 후 120분에서 무첨가된 경우 13.1 g이 측정되었지만, FS가 첨가된 것은 8.0~12.0 g 이하로 측정되어 FS 첨가로 블리딩량이 최소 8.4%에서 최대 38.9%까지 감소되는 경향을 보였다. 이러한 블리딩 저감 효과는 콘크리트 중 혼합수의 상승경로가 규불화염에서 전이된 미세 난용성 금속불화물에 의해 차단되어 혼합수의 상승을 억제한 효과^{5,6)}로 판단된다.

4.2 콘크리트의 단열수화온도

두께 10 cm의 스티로폼으로 내장하여 단열처리하고, 30×30×30 cm 입방형 단열거푸집에 콘크리트를 비빈 후 체분리(sieving)에 의해 굵은 골재를 제거한 콘크리트를 채운 상태에서 중앙부에 열전대(thermocouple)를 설치한 후 온도측정 장치인 maturity meter를 연결하여 수화온도를 측정하였다. 수화온도 측정시간은 72시간까지 하였으며, 동시에 외부온도를 측정함으로써 시험체의 단열상태를 확인하였다.

Fig. 4는 콘크리트의 수화상승속도에 있어서는 큰 차이가 없었으나 최고 수화온도에 있어서는 무첨가 콘크리트가 70.6°C로 확인된 반면 FS 첨가율이 0.5%씩 증가되면서 68.3°C → 67.2°C → 65.6°C → 63.8°C로 측정되었으며, 2.0% 첨가 시 최대 6.8°C까지 최고 수화온도가 저감되는 효과를 나타냈다. 또한 FS가 첨가된 콘크리트의 온도 강하속도도 무첨가 콘크리트에 비해 완만해지는 경향을 보였다. 이러한 효과에 의해 콘크리트의 수화열을 가능한 억제하고, 최대 수화온도에 도달 한 후의 온도 강하속도

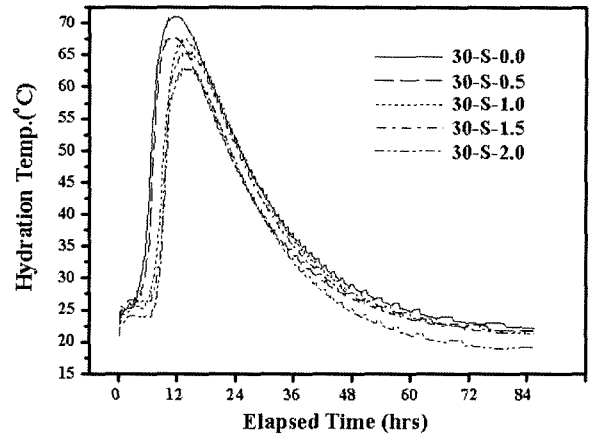


Fig. 4 Adiabatic hydration temperature of concrete

를 빠르지 않게 함으로써 실제 콘크리트 구조물의 시공 시 내·외부 구속효과 및 온도차로 인한 온도균열을 억제하는 데 효과적인 것으로 예상된다. 이러한 온도 저감 효과는 FS에 함유된 불소 성분이 시멘트 수화과정에서 알칼리 이온과 반응하여 열역학적 흡열과정에 의해 CaF₂ 등의 난용성 금속불화물을 생성시킴으로써 시멘트 수화반응의 저해 없이 열화학적으로 수화열을 흡수하는 효과^{5,6)}에 기인된다. 따라서 종전의 지연제 혹은 플라이애쉬 등의 저발열 결합재료와는 달리 시멘트 수화반응을 지연^{8,9)}시키지 않으면서도 콘크리트의 온도를 저감시킬 수 있는 것으로 판단된다.

4.3 경화 콘크리트의 압축강도

Fig. 5는 FS 첨가유무에 따른 콘크리트의 압축강도를 3, 7, 28, 56일 재령에서 시험체별로 3개씩 측정된 평균값을 나타낸 것이다. 측정 재령에서 FS를 0.5%, 1.0% 첨가한 콘크리트의 압축강도가 무첨가 콘크리트보다 소폭 증진되는 경향을 보였으나 1.5%, 2.0% 첨가된 콘크리트의 압축강도는 무첨가 콘크리트(30-S-0.0)보다 다소 저하되는 경향을 보였다.

여기서, FS 첨가율 1.0% 이하에서 압축강도가 소폭 증

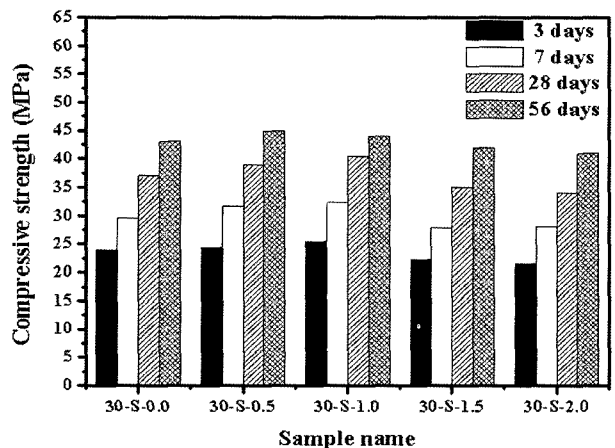


Fig. 5 Compressive strength of concrete with curing days

진되는 효과 중에서 초기 재령의 경우 FS의 주요성분인 규불화염이 경화콘크리트 중 결합부인 공극과 수화물 간극 등을 충전하여 공극이 감소된 경화조직을 형성하기 때문이며, 장기재령에서는 가용성 실리카의 포졸란 반응에 의한 효과로 판단된다.

그러나 FS 첨가율이 1.5% 이상이 되면 강도의 증진률이 다소 둔화되는 현상은 규불화염의 지연작용과 규불화염의 한 성분인 규불화마그네슘(MgSiF₆)의 해리과정에서 생성되는 마그네슘에 의한 팽창작용과 첨가량 증가에 따른 과도한 충전작용으로 경화체에 팽창압을 일부 유발시켜 일축방향의 압축강도가 오히려 저하된 것¹¹⁾으로 추정된다.

4.4 콘크리트의 수축균열

콘크리트 수축균열 평가를 위한 시험체는 Table 1의 배합과 같이 FS를 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0% 첨가한 콘크리트를 각각 비빈 후 굵은골재만을 체 분리한 상태에서 100×100×1.5 cm의 판상형 몰드(Fig. 6)를 이용하여 FS 무첨가 및 첨가율별로 시험체를 1개씩 제작하였다. 이 때 초기 소성수축에 의한 균열 유도를 위해 시험체 타설 완료 후 30분부터 선풍기를 가동하여 풍속 4.5~5.0 m/s의 바람이 부는 환경을 조성하였다.

또한, 경화 전·후 수축이 자유롭도록 시험체 바닥에 비닐막을 설치하고, 건조수축에 의한 균열 유도를 위해 건조온도 30~35°C, 상대습도 40% 이하의 환경을 조성¹⁰⁾하여 평가하였다. 발생한 균열의 관찰은 시험체를 제작한 후 12시간 간격으로 균열 발생이 뚜렷이 구분된 8주까지 무첨가 콘크리트 및 FS가 첨가된 콘크리트의 소성수축 및 건조수축에 의한 균열패턴을 트레이싱 하였다. FS 첨가 유무에 따른 균열길이 및 균열면적을 상호 정량적으로 비교한 결과는 Table 4와 같다. 이 때 시험체의 균열 폭은 Fig. 6과 같이 균열게이지로 측정하였으며, 균열면적은 트레이싱에 의해 산출된 균열길이에 균열 폭을 곱

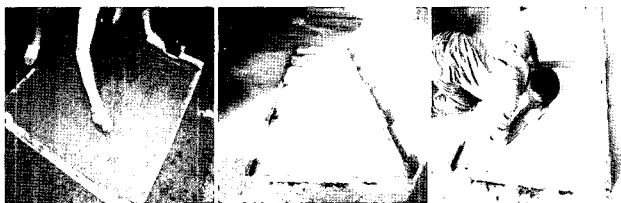


Fig. 6 Evaluation of shrinkage crack resistance

Table 4 Quantitative analyses of shrinkage cracks

Sample name	Crack number	Crack length(mm)	Crack area(mm)	Crack width(mm)
30-S-0.0	48	2,144.88	119.678	0.1~1.0
30-S-0.5	12	318.82	56.375	0.1~0.3
30-S-1.0	10	86.58	10.2905	0.1~0.15
30-S-1.5	2	10.69	1.069	0.1

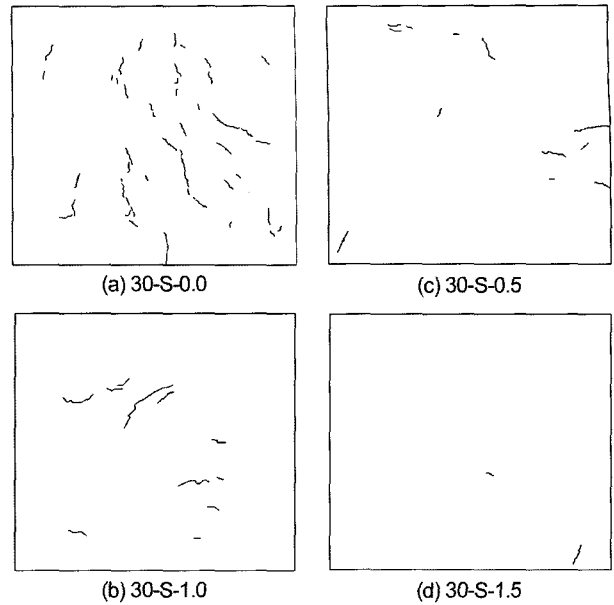


Fig. 7 Crack patterns of concrete measured at 8 weeks

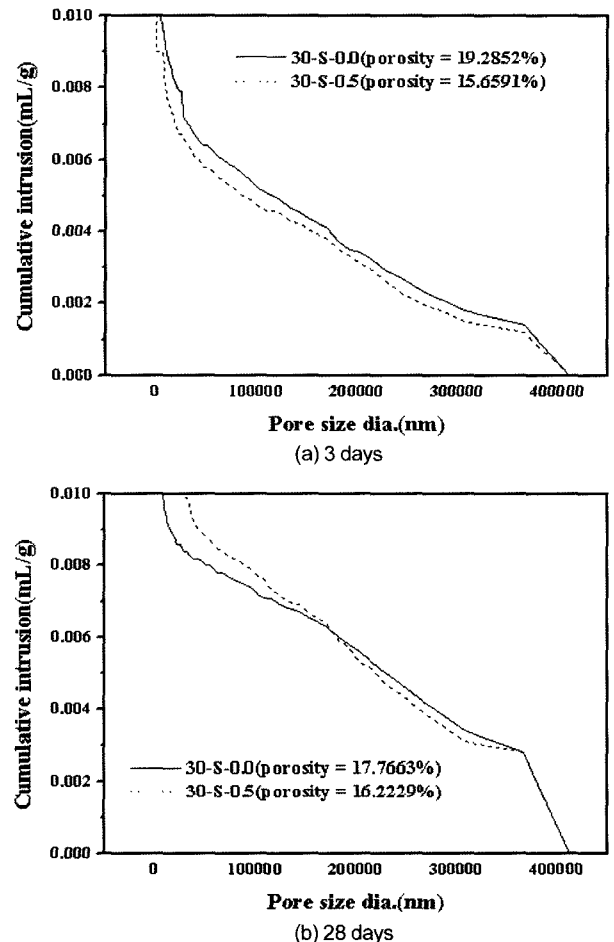


Fig. 8 Difference for pore size distribution between 30-S-0.0 and 30-S-0.5 cured at 3 and 28 days

하여 산출하였다. 무첨가 콘크리트와 FS가 첨가된 콘크리트의 균열 관찰 결과를 정량적으로 비교한 것 Table 4와 8주 경과 후 콘크리트 표면에서 관찰된 균열패턴을 트레이싱 한 Fig. 7의 결과로부터 FS를 0.5~1.5% 첨가하면

무첨가 콘크리트보다 균열개수는 75~95.8%, 균열길이는 85.2~99.5%, 균열면적은 52.9~99.1% 저감되었으며, 균열 폭도 감소됨을 알 수 있었다. 이와 같이 FS 첨가율 1.5% 이하에서는 균열이 감소되는 경향을 확인하였으나 2.0%를 첨가한 콘크리트에서는 균열이 전혀 관찰되지 않아 Fig. 8에는 측정 결과를 포함시키지 않았다.

이러한 균열 저감효과는 FS의 첨가로 난용성 금속불화물의 최밀 충전효과 및 실리카의 포졸란 작용^{5,6,12)}으로 수축에 대한 저항성이 향상된 원인으로 판단된다. 이를 확인하기 위해 적은 첨가율에서도 압축강도 개선효과가 큰 30-S-0.5를 FS가 첨가되지 않은 30-S-0.0과 재령 3일 및 28일에서 공극크기 분포(pore size distribution)를 비교한 결과는 Fig. 8과 같다. FS가 0.5% 첨가된 30-S-0.5에서 30-S-0.0보다 공극율이 감소되고, 거대기공이 미세기공으로 전이되는 공극구조의 개선 (Fig. 8 (b)) 효과에 의해 상대습도가 낮고 높은 건조온도에서 경화 전·후 콘크리트 표면에서의 수분 증발에 의한 소성수축 및 건조수축이 억제되어 수축저항성이 유도된 결과로 판단된다.

콘크리트의 인장강도가 낮은 재령 초기에 발생하는 초기 균열 및 건조수축 균열 등의 발생은 콘크리트 외부로부터 유해물질의 이동경로를 제공하여 콘크리트 구조물의 내구성능을 저하시켜 구조물의 수명 단축을 초래하는 주요원인으로 작용될 수 있다¹³⁾. 따라서 FS의 첨가로 콘크리트의 균지 않은 상태에서 주로 발생하는 소성수축 균열 및 경화 후 건조수축 균열을 제어할 수 있다면 콘크리트 내구성의 개선에 효과적일 것으로 기대된다.

5. 결 론

30 MPa로 설계된 콘크리트를 대상으로 불소-실리카 복합형 균열저감제(FS)가 첨가된 콘크리트의 재료특성 및 수축균열 저항성에 미치는 효과를 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 불소-실리카 복합형 균열저감제를 첨가한 콘크리트의 슬럼프, 공기량은 무첨가 콘크리트에 거의 유사한 경향을 보였으나 블리딩은 저감되는 특성을 나타냈다.
- 2) 불소-실리카 복합형 균열저감제가 1.0%까지 첨가된 경우 콘크리트의 강도가 재령에 관계없이 증가되는 경향을 보였다.
- 3) 단열수화온도는 불소-실리카 복합형 균열저감제의 첨가율 증가에 따라 최고 수화온도가 저하되는 경향을 보였으며, 2.0% 첨가한 경우 무첨가 콘크리트에 비해 최대 수화온도가 약 6.8°C 감소되는 것으로 확인되었다.
- 4) 콘크리트의 수축균열은 불소-실리카 복합형 균열저

감제의 첨가로 크게 저감되었으며, 특히 1.5% 이상 첨가한 경우 콘크리트 표면에서의 균열은 거의 발생되지 않았다.

이와 같이 불소-실리카 복합형 균열저감제를 콘크리트에 첨가하면 유효성분인 불소 및 실리카의 작용으로 난용성 금속불화물의 최밀 충전작용 및 포졸란 반응의 복합적 효과에 의해 콘크리트 경화체의 공극구조가 개선됨으로써 수축균열에 대한 저항성이 향상되는 것으로 판단된다.

참고문헌

1. Rho, J. S., *Cement and Fluorine Chemistry*, Cement, 1997, pp.51~60.
2. Grant, M. H., *Fluorine Chemistry (A Comprehensive Treatment)*, A Wiley Interscience Publication, New York, 1994, pp.83~95.
3. Kim, J. O., Nam, J. H., Kim, D. S., Khil, B. S., and Lee, B. K., "Changes in Hydration and Watertightness of Cement Containing Two-Component Fluosilicate Salt Based Chemical Admixture(in Kor.)", *J. Kor. Ceram. Soc.*, Vol.41, No.10, 2004, pp.749~755.
4. Inada, K., Kozakai, N., Inokawa, H., and Uchida, K., "Effect of Heat Controlling Agent in Mass Concrete", *CAJ proceeding of Cement & Concrete*, Vol.44, 1990 pp.198~203.
5. 강성용, 양일승, 한병찬, 김도수, 길배수, 윤현도, "규불화염계 균열저감제를 이용한 균열저감 특성", 한국콘크리트학회 가을학술발표회 논문집, Vol.16, No.2, 2004, pp.289~292.
6. 양일승, 윤현도, 김도수, 길배수, 한승구, "규불화염계 복합 조성물을 혼입한 콘크리트의 공학적 특성에 관한 실험적 연구", 콘크리트학회논문집, Vol.17, No.5, 2005, pp.769~774.
7. 김도수, 길배수, 임현성, 남재현, 노제성, "규불화아연 (ZnSiF₆, aq)이 첨가된 시멘트 페이스트의 유동성 및 수화 특성", 한국세라믹학회지, Vol.39, No.2, 2002, pp.178~183.
8. Lee, J. H., Lee, K. H., and Kim, H. K., "A Study on the Retarding Effects of Cement Mortar Setting(in Kor.)", *J. Kor. Ceram. Soc.*, Vol.33, No.3, 1996, pp.307~312.
9. Han, S. H., Lee, K. H., Jung, S. C., and Kim, N. H., "The Effects of Hydration Retarding of Portland Cement by MgSiF₆·6H₂O(in Kor.)", *J. Kor. Ceram. Soc.*, Vol.34, No.2, 1997, pp.163~170.
10. 정재동 외, "바닥용 모르타르의 균열방지를 위한 실험적 연구", 대한건축학회, Vol.8, No.3, 1996, pp.59~63.
11. 김재은, 남재현, 김도수, 길배수, 이병기, "2성분 규불화염계 혼화제가 첨가된 시멘트의 수화반응 및 수밀성 변화", *J. Kor. Ceram. Soc.*, Vol.41, No.10, 2004, pp.749~755.
12. Gerhartz, W., "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", *Fluorine Compounds, Inorganic*, Vol.A11, 1997, pp.326~335.
13. Ramachandran, V. S., *Concrete Admixture Handbook (Properties, Science, and Technology)*, 2nd ; Noyes Publication, Ottawa, 1995, pp.264~266.

요 약 본 연구에서는 배합강도 30 MPa로 설계된 25-30-18 규격의 콘크리트 배합에 불소화합물 및 실리카로 구성된 불소-실리카 복합형 균열저감제(FS)를 시멘트 중량을 기준으로 0.5% 간격으로 2.0%까지 첨가한 후 슬럼프 경시 변화, 공기량 경시 변화 및 블리딩 등의 굳지 않은 콘크리트의 재료특성을 평가하였다. 또한, 콘크리트 수화온도 변화에 미치는 영향과 소성수축 및 건조수축의 저항성에 미치는 효과를 파악하였다. FS가 첨가된 콘크리트의 재료특성에서 슬럼프 및 공기량 경시 변화는 무첨가 콘크리트에 비해 큰 차이가 없었으나 블리딩과 수화온도는 저감되는 것으로 나타났다. 특히, 경화 전·후 소성수축 및 건조수축에 기인된 콘크리트의 수축균열 저항성이 FS를 1.0~1.5%의 첨가함으로써 크게 저감됨을 알 수 있었다.

핵심용어 불소-실리카 복합, 균열저감제, 재료특성, 수축균열 저항성